

**Seleno- und Tellurobis (dialkylphosphane und
-phosphorane): Bildung, spektroskopische
Untersuchung und reaktives Verhalten**

Ralph Hensel

*Diss.
Oldenburg
1987*

**Seleno- und Tellurobis(dialkylphosphane und
-phosphorane): Bildung, spektroskopische
Untersuchung und reaktives Verhalten**

Vom

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

von

Ralph Hensel

aus

Wilhelmshaven

Referent : Prof. Dr. W.-W. du Mont

Korreferent: Prof. Dr. M. Weidenbruch

Prüfung: 27. März 1987

Die vorgelegte Arbeit wurde in der Zeit von
September 1983 bis Dezember 1986 im Fachbereich
Chemie der Universität Oldenburg unter der
Leitung von Prof. Dr. W.-W. du Mont ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. W.-W. du Mont danke ich für
die freundliche Unterstützung bei der
Durchführung dieser Arbeit.

	Seite
1.0.0 Aufgabenstellung	1
2.0.0 Einleitung	4
3.0.0 Eigene Arbeiten und Diskussion	16
3.1.0 Tellurodiphosphane	16
3.1.1 Allgemeines	16
3.1.2 Tellurobis(di-isopropylphosphan)	19
3.2.0 Selenodiphosphane	22
3.2.1 Seleno(di-tert-butylphosphan) (di-tert-butylselenoxophosphan)	23
3.2.2 2,4-Di-tert-butyl-2,4-diselenoxo-1,3,2,4-diselenadiphosphetan	26
3.2.3 Diseleno-1,2-bis(di-tert-butylselenoxophosphan)	27
3.2.4 Selenobis(di-tert-butylphosphan)	30
3.2.5 Selenobis(di-isopropylphosphan)	33
3.2.6 Versuche zur Darstellung von Seleno-(di-isopropylphosphan) (di-tert-butylphosphan)	34
3.2.7 Versuche zur Darstellung von Selenobis(di-tert-butylloxophosphan)	35
3.3.0 Versuche zur Darstellung von 2,3-Ditelluro-1,4-tetra(tert-butyl)diphosphan	42
3.4.0 Eigenschaften der Telluro- und Selenodiphosphane	47
3.4.1 Tellurobis(di-isopropylphosphan)	47

	Seite
3.4.2 Selenobis(di-tert-butylphosphan)	51
3.4.3 Seleno(di-tert-butylphosphan) (di-tert-butylselenoxophosphan)	54
3.4.4 2,4-Di-tert-butyl-2,4-diselenoxo-1,3,2,4-diselenadiphosphetan	58
3.4.5 Diseleno-1,2-bis(di-tert-butyl-selenoxophosphan)	62
3.4.6 Selenobis[(di-tert-butyl)selenoxophosphan]	65
3.5.0 Reaktivität von Tellurophosphanen dargestellt am Beispiel des Tellurobis(di-tert-butylphosphan)	68
3.5.1 Reaktion mit Selen	68
3.5.2 Reaktion mit Schwefel	72
3.5.3 Reaktion mit Methyliodid	73
3.5.4 Reaktion mit Benzylchlorid	80
3.5.5 Reaktion mit Trimethyloxonium-hexafluoroantimonat	82
3.6.0 Versuche zur Koordination von Tellurophosphanen	83
3.6.1 Tetracarbonyl[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]-chrom(0), -molybdän(0), -wolfram(0)	83
3.6.2 Darstellung und Eigenschaften von Tetracarbonyl[tellurobis(di-isopropylphosphan)]chrom(0)	90

	Seite
3.7.0 Versuche zur Darstellung von Nickel- komplexen	99
3.7.1 Umsetzung von Tellurobis(di-tert- butylphosphan) mit Nickeldibromid	99
3.7.2 Umsetzung von Tellurobis(di-tert- butylphosphan) mit Nickeldichlorid- hexahydrat	100
3.7.3 Umsetzung von Tellurobis(di-tert- butylphosphan) mit Dimethoxyethan- nickeldichlorid	101
3.7.4 Umsetzung von Tellurobis(di-tert- butylphosphan) mit Nickelocen	102
3.7.5 Umsetzung von Tellurobis(di-tert- butylphosphan) mit Bis(1,5-cyclo- octadien)nickel(0)	105
3.8.0 Umsetzung von Tellurobis(di-tert- butylphosphan) mit Ferrocen	106
3.9.0 Darstellung von cis-Dichloro[telluro- bis(di-tert-butylphosphan)]palladium(II)	106
3.10.0 Darstellung von cis-Dichloro[telluro- bis(di-tert-butylphosphan)]platin(II)	108
3.11.0 Umsetzung von Bis(benzonitril)dichlo- roplatin(II) mit Tellurobis(di-iso- propylphosphan)	110
3.12.0 Eigenschaften der Palladium- und Platinchelatkomplexe	111

	Seite
3.12.1 cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]palladium(II)	111
3.12.2 cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II)	114
3.13.0 Reaktivität von Dichlor[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II)	118
3.13.1 Umsetzung mit Zinndichlorid	118
3.13.2 Umsetzung mit Palladiumdichlorid	120
3.13.3 Umsetzung mit Natrium- und Kalium-tert-butylat	120
3.13.4 Umsetzung mit Methanol/Triethylamin	122
3.13.5 Umsetzung mit Methyllithium	124
3.13.6 Umsetzung mit Kaliumthiocyanat	126
3.13.7 Umsetzung mit Lithiumtriethylborhydrid	129
3.13.8 Umsetzung mit Kaliumoxalat-Monohydrat	130
3.13.9 Umsetzung mit Silberoxalat	132
3.13.10 Umsetzung mit Silbersulfat	133
3.13.11 Umsetzung mit Ethen	134
3.14.0 Versuche zur Darstellung weiterer Platinkomplexe mit Tellurophosphanliganden	136
3.14.1 Ausgangsverbindungen	136
3.14.2 Umsetzung von (η^2 -Ethen)bis(triphenylphosphan)platin(0) mit Tellurobis(di-tert-butylphosphan)	138

	Seite
3.14.3 Umsetzung von Bis(benzonitril)di- chloroplatin(II) mit Seleno(di- tert-butylphosphan) (di-tert-butyl- selenoxophosphan)	145
4.0.0 Experimenteller Teil	153
4.1.0 Allgemeines	153
4.2.0 Ausgangsverbindungen	154
4.3.0 Beschreibung der Versuche	155
5.0.0 Analysenmethoden	256
6.0.0 Zusammenfassung	259
7.0.0 Liste häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole	265
8.0.0 Literaturverzeichnis	266

1.0.0 Aufgabenstellung

Organische Phosphorverbindungen mit Phosphor-Chalkogen-Bindungen wecken das Interesse des präparativ arbeitenden Chemiker offenbar in sehr unterschiedlicher Art und Weise. Während in dieser Substanzklasse Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff, Schwefel und Selen in recht großer Zahl bekannt sind, sind die Beispiele mit entsprechenden Phosphor-Tellur-Bindungen weitaus seltener. Das mag zum einen in der mangelnden kommerziellen Verfügbarkeit von Organo-Tellurverbindungen, zum anderen aber auch an der allgemeinen Meinung liegen, daß Organo-Tellurverbindungen hoch toxisch und sehr empfindlich sind.

Vor kurzem gelang nun die Darstellung der ersten Tellurverbindung, die nur PR_2 -Substituenten am Tellur gebunden enthält.

Tellurobis(di-tert-butylphosphan) entsteht im Gleichgewichtsgemisch bei der Reaktion von Di-tert-butyl(trimethylsilylphosphan) mit elementarem Tellur und wurde erstmals in reiner Form durch die Reaktion von Di-tert-butyl(chlor)phosphan mit Natriumtellurid erhalten.

Es erschien nun reizvoll, einmal zu untersuchen, wie sich chemische und physikalische Eigenschaften dieses Verbindungstyps ändern, wenn man in der 6. Hauptgruppe des

Periodensystems vom Tellur zum Selen übergeht. Während in Phosphor-Tellur-Bindungen zwei Elemente fast gleicher Elektronegativität vorliegen, sollte bei den Phosphor-Selen-Bindungen doch schon eine merkliche Polarisierung in Richtung auf $\text{Se}^{\delta-}/\text{P}^{\delta+}$ vorhanden sein; in der Elektronegativitätsskala nach Allred und Rochow hat Selen einen um etwa 0,5 größeren Wert als Tellur.

Diese Verbindungen sind durch die Aufeinanderfolge dreier weicher Atome nämlich P-Te-P bzw. P-Se-P gekennzeichnet, und von daher schien zum einen die Frage interessant, ob beim Übergang von den sperrigen tert-Butylresten am Phosphor zu den etwas weniger raumerfüllenden Isopropylresten ebenfalls noch beständige Moleküle mit Phosphor-Chalkogen-Verknüpfung realisierbar sind, oder ob diese Verknüpfung nur erfolgen kann, wenn der Phosphor sehr voluminöse organische Reste gebunden enthält. Zum anderen sollte einmal untersucht werden, ob zwei Phosphor(III)atome nicht nur über ein Chalkogen-, sondern möglicherweise auch über zwei Chalkogenatome verknüpft werden können, so daß eine kettenförmige Aufeinanderfolge von vier weichen Atomen resultieren würde.

Es sollte nun das Ziel dieser Arbeit sein, Synthesemöglichkeiten für Seleno- und Tellurobisphosphane herauszuarbeiten und dabei Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen Selen und Tellur aufzuzeigen.

Ferner sollten die Ligandeneigenschaften gegenüber Acceptoren der VI. und VIII. Nebengruppe erprobt, sowie die chemische Reaktivität sowohl der Liganden als auch der Komplexe beispielhaft untersucht werden.

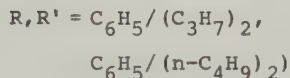
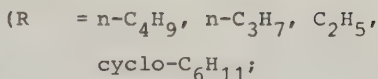
Bemerkung zur Nomenklatur

Die Nomenklatur von Organophosphorverbindungen ist in der Literatur häufig von einiger Konfusion gekennzeichnet. Um in dieser Arbeit ein gewisses Maß von Übersichtlichkeit und Einheitlichkeit zu gewährleisten, werden für strukturell vergleichbare Organophosphorverbindungen möglichst auch vergleichbare Namen verwendet. So werden Derivate des dreibindigen Phosphors als Phosphane, die des fünfbindigen Phosphors als Phosphorane bezeichnet. Ebenso werden die in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehenden Organophosphorverbindungen mit Phosphor-Selen- oder Phosphor-Tellur-Bindungen nicht als Selane oder Tellurane, sondern als Phosphane oder Phosphorane benannt.

2.0.0 Einleitung

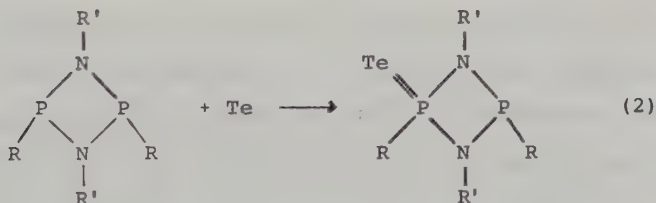
Nachdem das Element Tellur im Jahre 1783 von Franz Joseph Mueller von Reichenstein entdeckt und von Martin Heinrich Klaproth 1798 als Element erkannt worden ist ¹⁾, sind die ersten organischen Derivate bereits 1840 von Friedrich Wöhler hergestellt worden ²⁾. Daraufhin dauerte es noch über 100 Jahre bis die ersten bekannten organischen Verbindungen mit einer Phosphor-Tellur-Bindung von Foss synthetisiert werden konnten ³⁾. Er zeigte, daß Kaliumdiethylphosphit in Ethanol zum Kaliumdiethyltellurophosphat reagiert. $(C_2H_5O)_2P(O)TeK$ ist eine Verbindung, die als farblose, hygroskopische Nadeln isoliert wurde, und die sich an feuchter Luft rasch dunkel verfärbt. Verdünnte Säuren setzen Tellur aus dieser Verbindung frei.

Weitere Organophosphorverbindungen mit einer Phosphor-Tellur-Bindung sind dann etwas später von Zingaro ^{4,5)} synthetisiert worden. Beim Erhitzen von Triorganylphosphanen mit elementarem Tellur in Benzol unter Rückfluß erhielt er "Phosphantelluride" des Typs $R_3P=Te$; es handelt sich hierbei um blaßgelbe Kristalle, deren Lösungen sich in gesättigten Kohlenwasserstoffen bei Wärmezufuhr unter Tellurabscheidung zersetzen:

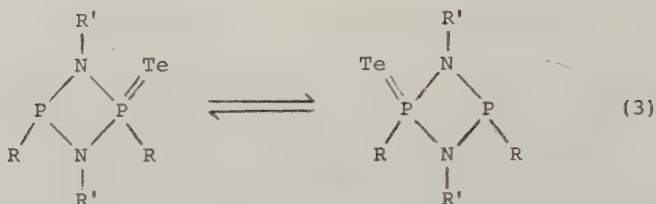


Auf die gleiche Art und Weise lassen sich ebenfalls Aminophosphan-⁶⁾ und Tri-tert-butyltelluroxophosphoran⁷⁾ herstellen.

Des weiteren reagiert elementares Tellur mit Stickstoff-Phosphor-Heterocyclen bereits bei Raumtemperatur in Benzol unter Ausbildung einer P=Te-Bindung:

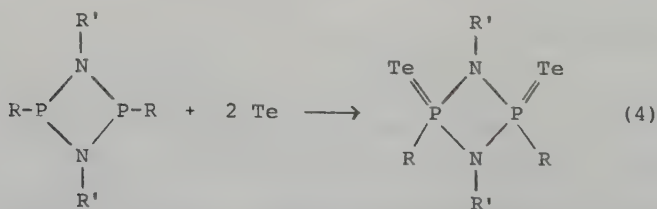


Diese Verbindungen zeigen auf der ¹H- und ³¹P-NMR-Zeitskala schon bei Raumtemperatur rasche inter- und intramolekulare Tellurtransferreaktionen^{8,9)} und können somit als fluktuierende Redoxsysteme beschrieben werden:



Dabei geht aus der Röntgenstrukturanalyse ¹⁰⁾ des nach Gleichung (2) erhaltenen Produktes hervor, daß Tellur nur an ein Phosphoratom gebunden ist und daß es keine Anzeichen für eine weitere Bindung zwischen Tellur und dem λ^3 -Phosphoratom gibt. Ferner ist der P_2N_2 -Ring nicht planar, der Winkel zwischen den Normalen auf den beiden PNN-Ebenen liegt bei $27,6^\circ$.

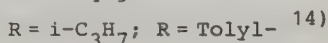
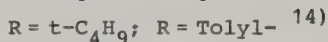
Auch die doppelte Tellurierung des Stickstoff-Phosphor-Heterocyclus, bei der in der Reaktion (4) nur das cis-Isomere entsteht, ist möglich ¹¹⁾:



Dabei hat sich aufgrund von Röntgenstrukturdaten verschiedener Diazadiphosphetidin-Derivaten herausgestellt, daß - offenbar durch sterische Faktoren bedingt - bei cis-Konfiguration der P_2N_2 -Vierring

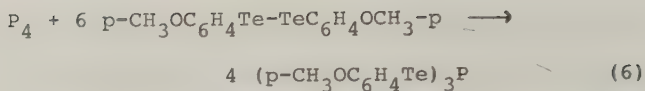
entlang der N-N-Achse "geknickt" ist, während in den trans-Isomeren exakte Planarität gefunden wird ¹²⁾.

Die zu den bisher vorgestellten Triorganylphosphan-telluriden $R_3P=Te$ isomeren Tellurophosphinigsäure-ester $R_2P=Te-R$ sind hingegen nicht durch Reaktionen mit elementarem Tellur, sondern durch 2+2 Dismutationsreaktionen des Typs



zugänglich. Dabei liegt das Dismutationsgleichgewicht bei den in Gleichung (5) angegebenen Organophosphorverbindungen mit Phosphor-Tellur-Bindung weit auf der Produktseite. Im Gegensatz dazu gelang es nicht, $Me_2P=TeMe$ zu isolieren, da in diesem Fall das Gleichgewicht (5) zu weit auf der Eduktseite liegt ¹³⁾.

Ein anderer Weg zur Synthese von Organophosphor-Verbindungen mit einer Phosphor-Tellur-Bindung führt über die Umsetzung von weißem Phosphor mit einem Ditellurid, bei dem es zur Spaltung der Tellur-Tellur-Bindung kommt ¹⁵⁾; dieses geschieht in Aceton und in Gegenwart von KOH:



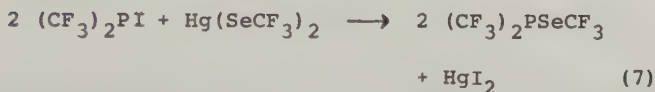
Diese Verbindung zersetzt sich schnell bei Raumtemperatur, läßt sich jedoch in Aceton bei -20°C mehrere Monate aufbewahren.

Zu einer außergewöhnlichen Verbindung mit Phosphor-Tellur-Bindung gelangt man, wenn man Tetraphenylarsoniumtellurocyanat mit Triphenylphosphan in Acetonitril umsetzt. Man erhält $\text{Ph}_3\text{P-Te-PPh}_3$ in etwa 30 %iger Ausbeute ¹⁶⁾. Diese Verbindung ist gegen Licht und Sauerstoff stabil, zersetzt sich aber bei $83^\circ - 85^\circ\text{C}$. In den Lösungen muß Ph_3P im Überschuß vorhanden sein, da sonst eine Zersetzung stattfindet.

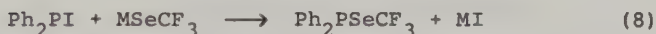
Geht man nun von den soeben besprochenen Organophosphorverbindungen mit einer Phosphor-Tellur-Bindung zu den entsprechenden Organophosphorverbindungen mit Phosphor-Selen-Verknüpfung über, so ist festzustellen, daß das Interesse an der Grundlagenchemie hier weitaus größer ist ¹⁷⁻²¹⁾. So erfuhr insbesondere die Chemie der Seleno-Zucker, -aminosäuren, -peptide und anderer Selen enthaltenden Moleküle von biologischem Interesse in den letzten 20 Jahren einen raschen Aufschwung ¹⁹⁾.

Erste Arbeiten zur Bildung einer kovalenten Selen-Phosphor-Einfachbindung gehen hingegen auf Emeleus

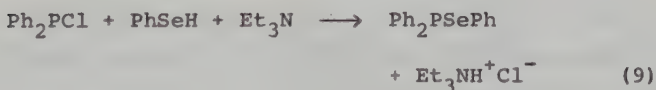
zurück, der Bis(trifluormethylseleno)quecksilber mit Bis(trifluormethyl)iodphosphan zum Bis(trifluormethyl)trifluormethylselenophosphan umsetzte ²²⁾:



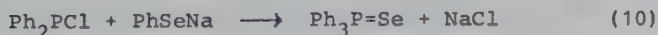
Auf ganz ähnlichem Wege reagieren auch Trifluormethylselenolate des Cäsiums und des Thalliums(I) zum entsprechenden Selenophosphinigsäureester ²³⁾:



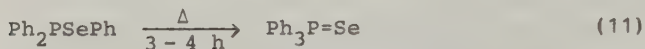
Ein anderer Weg zur Bildung von Organophosphor-Verbindungen mit Selen-Phosphor-Bindungen führt über die Reaktion von Chloro(diphenyl)phosphan mit Phenylselenol und geringem Überschuß an Triethylamin zu Diphenyl(phenylseleno)phosphan ²⁴⁾, das durch Destillation in reiner Form erhalten werden kann:



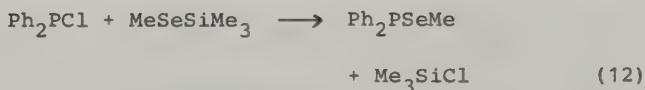
Dagegen gelingt es nicht, dieses Produkt durch Reaktion von Chloro(diphenyl)phosphan mit Natriumphenylselenolat zu erhalten. Es entsteht selbst bei tiefen Temperaturen hauptsächlich Triphenylselenoxophosphoran ²⁴⁾:



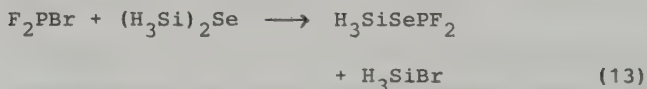
Allerdings isomerisiert auch Diphenyl(phenylseleno)-phosphan angeblich bei 100°C innerhalb von 3-4 h zum Triphenylselenoxophosphan ²⁴⁾:



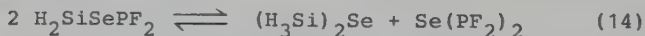
Will man statt Phenyl- die Methylseleno-Derivate erhalten, so hat sich die Reaktion von Trimethyl(methylseleno)silan mit Chlorphosphanen als sehr nützlich erwiesen ²⁵⁾:



In ähnlicher Weise reagiert auch Disilylselan mit Bromo(difluor)phosphan ²⁶⁾,

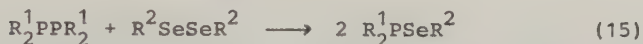


wobei das laut Gleichung (13) erhaltene Silylselan laut NMR-Untersuchungen jedoch in folgendem Gleichgewicht (14) steht ²⁶⁾:



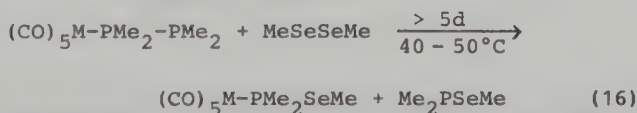
Wie schon im Zusammenhang mit Gleichung (5) gezeigt worden ist, können Organophosphor-Verbindungen mit einer P-Te-Bindung durch Dismutationsreaktionen erhalten werden. Dieses Reaktionsprinzip ist auch auf

die Darstellung entsprechender Verbindungen mit P-Se-Bindung anwendbar:



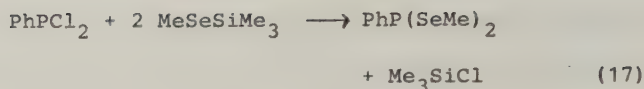
R^1	R^2	27)
Me	Ph	13)
Me	Me	13)
CF_3	Me	13)
CF_3	CF_3	13)
Me	CF_3	13)

Diese Dismutationsreaktionen sind selbst dann noch durchführbar, wenn der Ligand an einen Pentacarbonylchrom-, -molybdän- oder -wolframkomplex gebunden ist, wobei diese Umsetzungen jedoch im Vergleich zu den freien Liganden längere Reaktionszeiten beanspruchen 28,29):

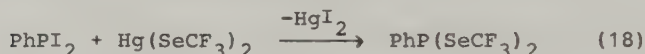


M = Cr, Mo, W

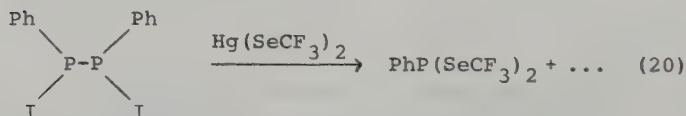
Ähnliche Wege wie zu den bisher vorgestellten Organoselenophosphonigsäureestern können auch zur Darstellung der entsprechenden Phosphonigsäureester beschriftet werden. So reagiert beispielsweise Dichloro(phenyl)phosphan mit Trimethyl(methylseleno)silan zum Phenylbis(methylseleno)phosphan 25):



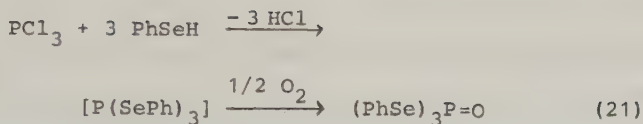
Auch das schon in Gleichung (7) vorgestellte Bis-(trimethylseleno)quecksilber reagiert hier in hohen Ausbeuten mit Diiodo(phenyl)phosphan zum Phenylbis-(trifluormethylseleno)phosphan ³⁰⁾,



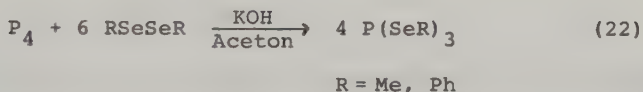
das sich alternativ auch aus Pentaphenylcyclopentaphosphan und Bis(trifluormethyl)diselenid oder aus 1,2-diiodo-1,2-diphenyldiphosphan und Bis(trifluormethylseleno)quecksilber erhalten läßt ³⁰⁾:



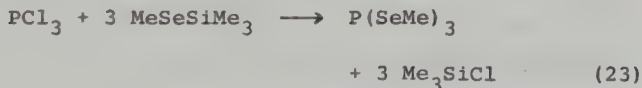
Geht man nun von den eben besprochenen Organylseleno-phosphinig- und -phosphonigsäureestern zu den entsprechenden Phosphorigsäureestern über, so führt beispielsweise die Reaktion von Phosphortrichlorid mit Phenylselenol zum Tri(phenylseleno)phosphan, das jedoch durch spontane Oxidation weiter zum Phosphorsäureester umgesetzt worden ist ³¹⁾:



Reines Tri(phenylseleno)phosphan wurde hingegen ähnlich der Spaltung der Te-Te-Bindung in Gleichung (6) aus der Reaktion von weißem Phosphor mit Diphenyldiselenid in Gegenwart von KOH in Aceton erhalten. Ebenso läßt sich auch reines Tri(methylseleno)-phosphan erhalten ¹⁵⁾,



das auch in einer der Gleichung (12) ähnlichen Reaktion dargestellt werden kann ²⁵⁾:

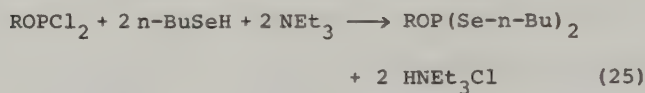


Will man bei dem so erhaltenen Produkt die Methylformal durch eine Trifluormethylgruppe ersetzen, so führt das schon aus Gleichung (20) bekannte Reaktionsprinzip zur Gewinnung von Tris(trifluormethylseleno)phosphan ³⁰⁾,



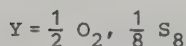
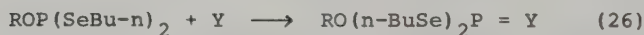
das bei -30°C als gelbes Öl in reiner Form erhalten wird, sich aber bei Raumtemperatur bereits wieder zersetzt ³⁰⁾.

Alkoxibis(butylseleno)phosphane sind aus der Reaktion der entsprechenden Dichloro(alkoxi)phosphane mit n-Butylselenol in Gegenwart von Triethylamin in Benzol zugänglich ³²⁾:



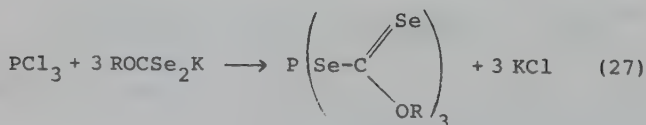
R = Et, n-Prop, n-Bu

Diese Alkoxi(butylseleno)phosphane sind farblose, destillierbare Flüssigkeiten, die leicht durch Sauerstoff oder Schwefel oxidiert werden ³²⁾:



R = Et, n-Prop, n-Bu

Erste Derivate der Triselenophosphorigsäure konnten als gelb-orange Feststoffe durch Reaktion von Kaliumdiselenoxanthogenaten mit Phosphortrichlorid erhalten werden ³³⁾:



R = Et, i-Prop, n-Bu

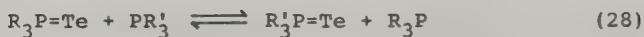
Bisher ist nun ein Überblick über Möglichkeiten zur Darstellung von Organophosphorverbindungen des dreibindigen Phosphors mit Phosphor-Selen-Bindungen gegeben worden. Dabei mag bereits deutlich geworden sein, daß diese Chemie gegenüber der entsprechenden Tellur-Chemie durch eine größere Vielfalt gekennzeichnet ist und ihr offensichtlich das weitaus größere Interesse entgegengebracht wird. Daher soll nun auch an dieser Stelle nicht mehr auf weitere wichtige Verbindungsklassen wie den Organylseleno-, phosphin-, phosphon- und -phosphorsäureestern, ionischen und cyclischen Organylselenophosphorverbindungen sowie Organylselenodiphosphanen und Selenobisphosphanen eingegangen werden. Überall dort, wo es im Zusammenhang mit dieser Arbeit wichtig erscheint, wird im folgenden Kapitel die entsprechende Literatur zitiert und besprochen. Das gleiche gilt für die komplexchemische Seite dieser Verbindungen. Ansonsten sei auf Übersichtsarbeiten aus der Literatur verwiesen (17,18,19,20,21) .

3.0.0 Eigene Arbeiten und Diskussion der Versuchsergebnisse

3.1.0 Darstellung der Tellurodiphosphane

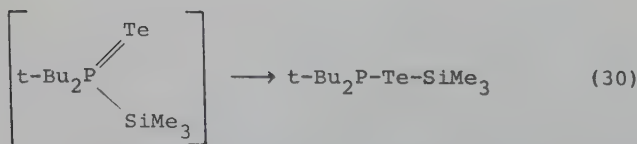
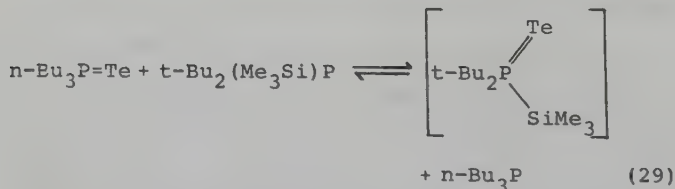
3.1.1 Allgemeines

Wie bereits seit einiger Zeit bekannt ^{7,8,9,37)}, zeigen Systeme vom Typ $R_3P=Te/PR'_3$ schon bei Raumtemperatur auf der 1H - und ^{31}P -NMR-Zeitskala rasche Tellurtransferreaktionen:

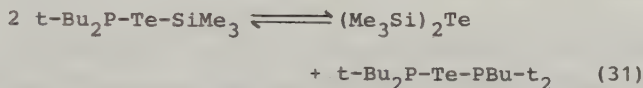


$R, R' = \text{Alkyl-, Dialkylamino-}$
 Aryl-

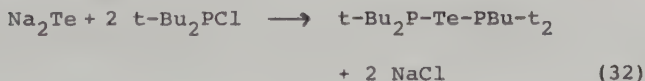
Wird jedoch in entsprechender Weise Tellur von Tri-n-butylphosphantellurid auf Di-tert-butyl(trimethylsilyl)phosphan übertragen (Gleichung 29), so schließt sich an den Tellurtransfer auf das Silylphosphan eine Tellurininsertion in die Phosphor-Silicium-Bindung unmittelbar an (Gleichung 30) ³⁸⁾:



Das so erhaltene Insertionsprodukt konnte zwar auf spektroskopischem Wege eindeutig charakterisiert werden, jedoch gelang es nicht, die Verbindung rein darzustellen. Der Grund dafür liegt in einem Redistributionsgleichgewicht, das sich innerhalb einiger Stunden wie folgt einstellt (Gleichung 31):



Die hier beobachtete bemerkenswerte Bildungstendenz des "Tellurophosphinigsäureanhydrids", der ersten nur mit R_2P -Gruppen substituierten Tellurverbindung, sowie die thermische Beständigkeit erlaubten dann, die Synthese nach Gleichung (32) in 80 %iger Ausbeute durchzuführen ³⁸⁾:



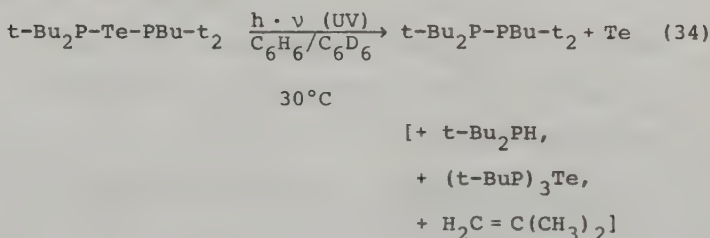
Ein anderer Weg zur Darstellung des so erhaltenen Tellurobis(di-tert-butylphosphans) führt über eine vor kurzem beschriebene Insertionsreaktion, die in Gleichung (33) dargestellt ist ^{39,40)}:



Dies ist das erste Beispiel einer thermischen Insertion von elementarem Tellur in eine Phosphor-Phosphor-Bindung. Diese Reaktion ist sehr spezifisch,

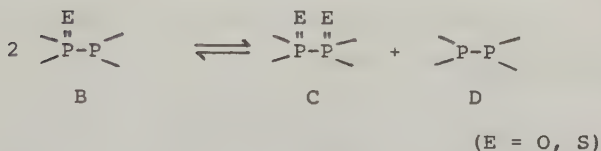
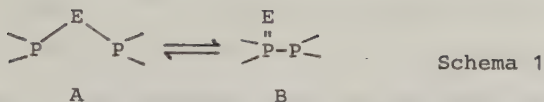
und es wurden nahezu quantitative Ausbeuten des thermisch bemerkenswert beständigen Tellurobis(di-tert-butylphosphans) erzielt. So konnte selbst bei starkem Überschuß an elementarem Tellur keine weitere Oxidation festgestellt werden. Auch eine Diinsertion zweier Telluratome in die Phosphor-Phosphor-Bindung war nie zu beobachten.

Umgekehrt ist die Rückreaktion von Gleichung (33) photochemisch möglich ⁴¹⁾. Tellurobis(di-tert-butylphosphan) zerfällt bei UV-Bestrahlung laut Gleichung (34):



Nebenprodukte dieser Reaktion sind Di-tert-butylphosphan, das Tellurocyclophosphan (t-BuP)₃Te sowie Isobutylene.

Wie Lutsenko und Mitarbeiter ⁴²⁾ zeigten, befinden sich Chalkogenobisphosphane im Gleichgewicht mit den entsprechenden Diphosphanchalkogeniden:



Sie stellten fest, daß sehr voluminöse Substituenten am Phosphor im allgemeinen die Bildung des Phosphinigsäureanhydrids A begünstigen, so daß z.B.

(t-Bu₂P)₂O und (t-Bu₂P)₂S die thermodynamisch stabilen Verbindungen sind ^{42,43}).

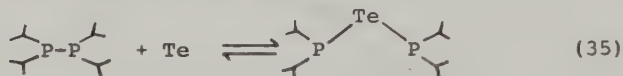
Auf der anderen Seite befinden sich Phosphinigsäureanhydride mit nur etwas weniger sperrigen Resten am Phosphor, wie z.B. (i-Pr₂P)₂O und (i-Pr₂P)₂S im Gleichgewicht mit dem Isomeren B im Schema 1.

3.1.2 Tellurobis(di-isopropylphosphan)

Wie schon in Gleichung (33) gezeigt wurde, reagiert Tetra-tert-butyldiphosphan mit elementarem Tellur in einer thermischen Insertionsreaktion glatt zum Tellurophosphinigsäureanhydrid.

Von daher erscheint im Zusammenhang mit der vorausgegangenen Diskussion die Frage nach den Reaktionsprodukten, die sich in Gleichung (33) bilden, wenn man vom tert-Butylrest zu den etwas weniger sperrigen Isopropylresten übergeht, von Interesse.

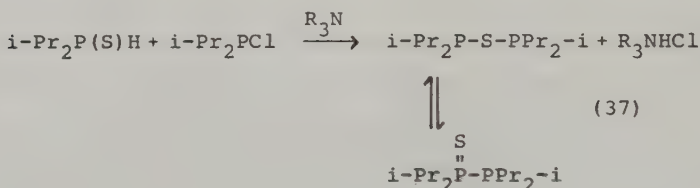
Läßt man Tetraisopropyldiphosphan ¹⁴⁾ (Versuch 1, 2) mit elementarem Tellur reagieren (Versuch 3), so vollzieht sich bereits bei Raumtemperatur - also unter wesentlich milderer Bedingungen als in Gleichung (33) - eine Tellurininsertion in die Phosphor-Phosphor-Bindung (Gleichung 35):



Diese Tellurininsertion verläuft jedoch nicht quantitativ, sondern man erhält - trotz eines Tellurüberschusses - nur Gleichgewichtsgemische in Form gelber Lösungen. Darin liegt das Tellurobis(di-isopropylphosphan) nur zu etwa 60 % vor. Dieser Anteil von 60 % kann auch dann nicht überschritten werden, wenn noch größere Tellurüberschüsse sowie längere Reaktionszeiten und/oder höhere Reaktionstemperaturen gewählt werden (Versuche 4 und 5). Andererseits ist bei dieser Reaktion (Versuche 3, 4, 5) weder eine weitere Oxidation am Phosphor, noch eine Diinsertion in die Phosphor-Phosphor-Bindung zu beobachten gewesen.

Eine Kristallisation des nach Gleichung (35) im Gleichgewicht vorliegenden Tellurobis(di-isopropylphosphans) gelang zunächst nicht (Versuch 5). Es waren nach einigen Wochen bei -18°C nur geringe Mengen farbloser Kristalle zu erhalten gewesen, die sich als Di-isopropylphosphinsäure charakterisieren ließen.

geführt - die Situation, wenn man in der 6. Hauptgruppe des Periodensystem vom Tellur aus um zwei Perioden nach oben zum Schwefel geht. Setzt man beispielsweise Di-isopropyl(thio)phosphinsäure mit Chlordiisopropylphosphan in Gegenwart eines tertiären Amins nach Gleichung (37) um, so erhält man in dieser Kondensationsreaktion zunächst das Thiobis(di-isopropylphosphan) das seinerseits wiederum im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Thiosphosphoran steht ⁴²⁾:



Diese in obiger Reaktion dargestellte Tautomerie liegt bei 20°C zu 58 % auf der Seite des Anhydrids. Da eine solche Tautomerie im Falle des Tellurs (Versuch 7) nicht beobachtet werden konnte, sollten elektronische Gründe - die Elektronegativität (Allred-Rochow ⁴⁴⁾ des Schwefels beträgt 2,44, die des Tellurs 2,01 - für dieses unterschiedliche Verhalten von ausschlaggebender Bedeutung sein.

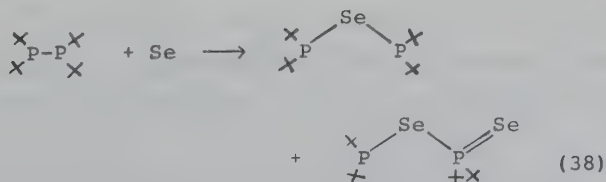
3.2.0 Darstellung der Selenodiphosphane

Was ist nun in bezug auf die bisher besprochenen Reaktionen zu erwarten, wenn man nun zum zwischen dem Schwefel und dem Tellur stehendem Selen geht?

Sieht man sich einmal die Elektronegativitätswerte nach Allred-Rochow ⁴⁴⁾ an, so liegt Selen mit einem Wert von 2,48 nur etwas über dem des Schwefels. Von daher sollte das chemische Verhalten des Selens in den hier vorgestellten Reaktionen eher dem des Schwefels als dem des Tellurs gleichen. - Andererseits sollte auch nicht außer acht gelassen werden, daß die Atomradien in der Reihe Schwefel, Selen, Tellur von 103,5 pm über 116 pm nach 143,2 pm ansteigen ⁴⁴⁾ und die "Weichheit" der Elemente in dieser Reihenfolge zunimmt.

3.2.1 Seleno(di-tert-butylphosphan) (di-tert-butylselenoxophosphan)

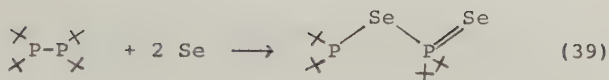
Läßt man analog zur Gleichung (33) Tetra(tert-butyl)diphosphan mit grauem Selen, das hier allerdings zunächst im knappen Unterschuß (Molverhältnis 1:0,95) eingesetzt wird (Versuch 8), reagieren, so ist festzustellen, daß - nach einer Reaktionszeit von 3 d bei Raumtemperatur - neben unverbrauchtem Diphosphan zwei verschiedene Selenophosphanspezies vorliegen. Es handelt sich dabei einmal um Selenobis(di-tert-butylphosphan), zum anderen aber um das Seleno(di-tert-butylphosphan) (di-tert-butylselenoxophosphan):



Dabei steht das Selenophosphinigsäureanhydrid zum zweifach seleniertem Diphosphan laut ^{31}P -Resonanz in einem Mengenverhältnis von etwa 1,65:1. Verändert man das Molverhältnis der Edukte noch weiter in Richtung eines Selenunterschusses, so läßt sich dieses Produktverhältnis nicht noch weiter zu gunsten des Anhydrids steigern. Der Versuch 9a zeigt nämlich, daß bei einem Molverhältnis von 1:0,80 (Diphosphan : Selen) das Produktverhältnis vom Selenophosphinigsäureanhydrid zum zweifach seleniertem Disphosphan laut ^{31}P -Resonanz jetzt etwa 0,49:1 beträgt.

Somit bleibt an dieser Stelle festzuhalten, daß sich die Reaktionsweise von elementarem Tellur gegenüber Tetra(tert-butyl)diphosphan (Gleichung 33) doch erheblich von der des Selens unterscheidet (Gleichung 38). Tellur, das gegenüber dem Selen als das "weichere" Element anzusehen ist, ist hier offensichtlich nicht mehr in der Lage, den Phosphor von der Oxidationsstufe +III zur Oxidationsstufe +V zu oxidieren.

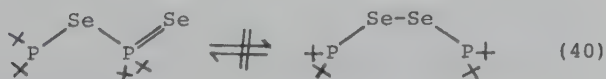
Verändert man nun die Stöchiometrie in Gleichung (38) derart, daß das Molverhältnis von Tetra(tert-butyl)diphosphan zum Selen nicht 1:1, sondern 1:2 beträgt, so erhält man - wie in Gleichung (39) gezeigt - Seleno(di-tert-butylphosphan)(di-tert-butylselenoxophosphan) als Hauptprodukt (Versuch 9):

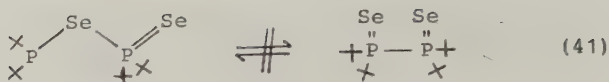


Die Kristallisation aus Ether/Pentan-Gemischen liefert Seleno(di-tert-butylphosphan) (di-tert-butylselenoxophosphan) in reiner Form als farblose Kristalle in über 90 %iger Ausbeute.

Die Kernresonanz-, IR- und Massenspektren sowie die Elementaranalyse stehen im guten Einklang mit der Zusammensetzung und der $\text{P}^{\text{III}}/\text{P}^{\text{V}}$ -Struktur des so erhaltenen "Diselenodiphosphans". Ein Beispiel für eine solche Struktureinheit findet sich überigens auch im "Kakodyldisulfid" wieder. Die dort vorliegende $\text{As}^{\text{III}}/\text{As}^{\text{V}}$ -Struktur konnte in diesem Fall aufgrund kristallographischer Daten eindeutig belegt werden⁴⁵⁾.

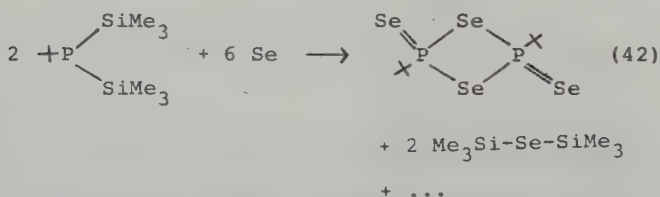
Offensichtlich sieht es also so aus, daß das in der Reaktion (39) gebildete Diselenodiphosphan mit der $\text{P}^{\text{III}}/\text{P}^{\text{V}}$ -Struktur gegenüber seinen möglichen Isomeren mit einer $\text{P}^{\text{III}}/\text{P}^{\text{III}}$ -Struktur, also dem Diinsertionsprodukt, oder dem mit einer $\text{P}^{\text{V}}/\text{P}^{\text{V}}$ -Struktur eindeutig bevorzugt ist. Auch nach wochenlanger Lagerung im NMR-Rohr - das Lösungsmittel ist hier C_6D_6 - konnte keines der folgenden Gleichgewichte (40) und (41) beobachtet werden:





3.2.2 2,4-Di-tert-butyl-2,4-diselenoxo-1,3,2,4-diselenadiphosphetan

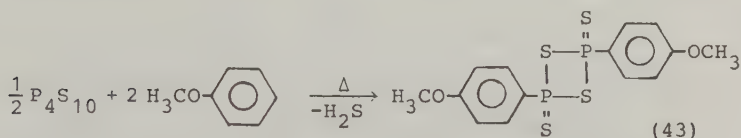
Ein Beispiel für eine $\text{P}^{\text{V}}/\text{P}^{\text{V}}$ -Struktur mit terminalen und verbrückenden Selenatomen liegt hingegen bei dem in Versuch 10 synthetisierten 2,4-Di-tert-butyl-2,4-diselenoxo-1,3,2,4-diselenadiphosphetan vor. Läßt man Tert-butylbis(trimethylsilyl)phosphan mit grauem Selen reagieren, so erhält man das Diselenadiphosphetan in befriedigender Ausbeute:



Die ^1H -NMR-, ^{31}P -NMR-, Massen- und IR-Spektren sowie die Elementaranalyse stehen dabei in gutem Einklang mit der Zusammensetzung und Konstitution des hier erhaltenen Produktes.

Mit diesem Produkt ist zugleich ein Stoff synthetisiert, der als Selenanalogon des Lawesson-Reagen-

zes 46,47,48) bezeichnet werden kann. Bei dem Lawesson-Reagenz, das nach Gleichung (43) aus Tetraphosphordecasulfid und Anisol gewonnen werden kann,

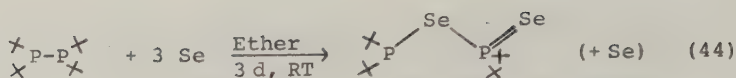


handelt es sich um ein in der organischen Synthese geschätztes Reagenz, das zur Einführung von Schwefel in Carbonylverbindungen durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel benutzt wird.

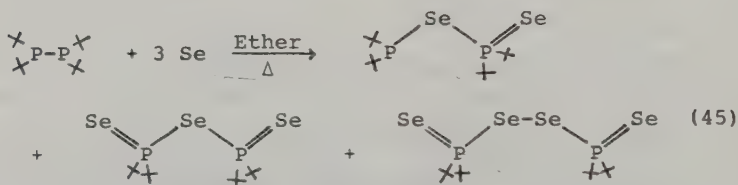
Ob das hier gewonnene 2,4-Di-tert-butyl-2,4-diselenoxo-1,3,2,4-diselenadiphosphetan eine als dem Lawesson-Reagenz entsprechende Verbindung, die in Carbonylverbindungen Sauerstoff gegen Selen austauscht, verwendet werden kann, müßte Gegenstand weiterer Testreihen sein.

3.2.3 Diseleno-1,2-bis(di-tert-butylselenoxo-phosphoran)

Steigert man das in Reaktion (39) eingesetzte Molverhältnis von Tetra(tert-butyl)diphosphan zu Selen, das dort 1:2 beträgt, zugunsten des Selens auf 1:3 (Versuch 11), so entsteht nach einer Reaktionszeit von 3 d ausschließlich das auch schon aus Versuch 9 bekannte Seleno(di-tert-butylphosphan)(di-tert-butylselenoxophosphoran)



Erhitzt man nun die nach Gleichung (44) erhaltene Reaktionsmischung noch 2 d unter Rückfluß (Versuch 12), so verbraucht sich auch das nach Gleichung (44) noch unumgesetzt gebliebene Selen, und man erhält nun - wie die Gleichung (45) zeigt - im Gegensatz zu Versuch 11 ein Produktgemisch verschiedener mehrfach selenierter Diphosphate:



Das Molverhältnis von $\text{t-Bu}_4\text{P}_2\text{Se}_2$ zu $\text{t-Bu}_4\text{P}_2\text{Se}_3$ zu $\text{t-Bu}_4\text{P}_2\text{Se}_4$ beträgt laut ^{31}P -Resonanz etwa 1:2:2.

Bemerkenswert an dieser Reaktions (45) ist, daß - obwohl das stöchiometrische Verhältnis der Edukte es nicht ohne weiteres erwarten läßt - ein beträchtlicher Anteil an $\text{t-Bu}_4\text{P}_2\text{Se}_4$ entstanden ist. Offensichtlich wird die Diinsertion des Selens durch eine $\text{P}^{\text{V}}/\text{P}^{\text{V}}$ -Struktur im Diphosphoran erleichtert.

Auf der anderen Seite wird deutlich, daß die Aktivierungsenergie, die notwendig ist, um das nach Gleichung (44) entstandene diselenierte Produkt weiter zu selenieren, größer ist als die, die man

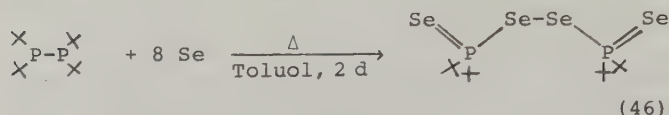
benötigt, um das Tetra(tert-butyl)diphosphan zum Seleno(di-tert-butylphosphan) (di-tert-butylselenoxophosphan) umzusetzen.

Schließlich ist es durch zweimalige Kristallisation aus Toluol bei -18°C gelungen, aus dem nach Gleichung (45) entstandenen Produktgemisch das Diseleno-1,2-bis(di-tert-butylselenoxophosphan) in reiner Form als rot-orange Kristalle zu erhalten (Versuch 12). Dieses wird durch die ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -, IR- und Massenspektren sowie aufgrund der Elementaranalyse belegt.

Andererseits konnte das Selenobis[(di-tert-butyl)-selenoxophosphan] aus der Mutterlauge, die nach der Kristallisation des Diseleno-1,2-bis(di-tert-butylselenoxophosphan) zurückbleibt, durch Kristallisation nur angereichert, jedoch bisher nicht in reiner Form erhalten werden.

Um nun des weiteren zu prüfen, in welchem Ausmaße sich Tetra(tert-butyl)diphosphan überhaupt selenieren läßt, ob beispielsweise neben der in Gleichung (45) beobachteten Diinsertion des Selen auch eine Triinsertion möglich ist, wurde das Diphosphan mit einem starken Überschuß (1:8) an grauem Selen versetzt und 2 d unter Rückfluß - Lösungsmittel ist hier Toluol - erhitzt und gerührt (Versuch 13). Dabei zeigte sich, daß - wie in der Gleichung (46)

wiedergegeben wird - die Selenierung eindeutig auf das schon aus Versuch 12 bekannte Diseleno-1,2-bis-(di-tert-butylselenoxophosphoran) hinausläuft:



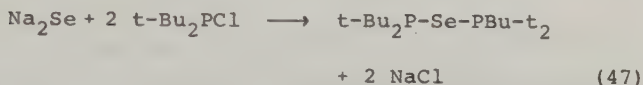
Die Kristallisation des nach Gleichung (46) erhaltenen Produktes aus Toluol bei -18°C liefert dann in 85 %iger Ausbeute das schon erwähnte "Tetrasele-nodiphosphoran".

3.2.4 Selenobis(di-tert-butylphosphan)

Wie schon der Versuch 8 (Gleichung 38) gezeigt hat, entsteht - obwohl Selen sogar im knappen Überschuß eingesetzt wurde - neben dem Selenophosphinigsäure-anhydrid auch Seleno(di-tert-butylphosphan) (di-tert-butylselenoxophosphoran), und es liegt weiter-hin noch unverbrauchtes Tetra(tert-butyl)diphos-phan vor. Aus diesem Produktgemisch ließ sich bis-her keines der beiden Selenodiphosphate durch Kristallisation in reiner Form erhalten. So lag die Frage nach einem möglichen anderen Zugang zum Sele-nobis(di-tert-butylphosphan) auf der Hand.

Wie schon in der Reaktion (32) dargestellt worden ist, gelingt die Synthese des analogen Tellurobis-(di-tert-butylphosphans) in einer Salzreaktion mit Natriumtellurid und Di-tert-butyl(chlor)phosphan

in guten Ausbeuten. Sollte nun der Weg - wie er in Gleichung (47) aufgezeigt ist - über eine Natriumselenid/Di-tert-butyl(chlor)phosphanreaktion ähnlich erfolgreich sein?



Dazu wurde zunächst laut Versuch 14 Natriumselenid hergestellt. Um es in besonders feinkörniger Form und damit - zur Steigerung der Reaktivität - eine größere Oberfläche zu erhalten, wurde es im Anschluß an die Synthese noch einer Ultraschallbehandlung unterzogen.

Das so dargestellte Natriumselenid (Versuch 14) wurde dann in etwas Toluol suspendiert und nach Zutropfen von $\text{t-Bu}_2\text{PCl}$ 3 d bei einer Temperatur von 50°C gerührt (Versuch 15). Wie die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der so erhaltenen Reaktionsmischung zeigen, hat bis jetzt keine Umsetzung stattgefunden.

Daher wird nun die Temperatur auf 100°C erhöht (Versuch 16), und es wurden wiederum 3 d gerührt.

Nun hat eine Reaktion im Hinblick auf das gewünschte Produkt stattgefunden. Allerdings sind laut ^{31}P -NMR- und Massenspektrum auch geringe Mengen an oxidierten Spezies, wie $\text{t-Bu}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}\text{-Se-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}\text{Bu-t}_2$ und $\text{t-Bu}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}\text{-Se-PBu-t}_2$, entstanden, die jedoch in einer anschließenden frak-

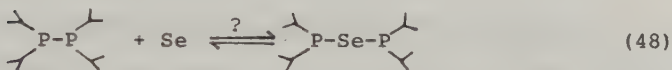
tionierten Kristallisation (Versuch 16) wieder entfernt werden können.

Die Isolierung des reinen Selenobis(di-tert-butylphosphans) gelingt schließlich aus Toluol/Pentan in Ausbeuten von 70 - 74 %.

Es bleibt also an dieser Stelle festzustellen, daß - im Unterschied zur Reaktion (32) - hier höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten angewendet werden müssen, um zum gewünschten Produkt zu gelangen. Genügen für die Darstellung des Tellurobis(di-tert-butylphosphans) nach Gleichung (32) bereits 12 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur, so sind bei der Synthese des Selenobis(di-tert-butylphosphans) schon Reaktionszeiten von 3 d und Temperaturen von etwa 100°C notwendig. Darin mag auch der Grund dafür liegen, daß - obwohl unter ständigem Schutzgasstrom gearbeitet wurde - doch geringe Mengen an oxidierten Spezies entstanden sind, die bei der Darstellung des Tellurobis(di-tert-butylphosphan) nicht beobachtet wurden.

3.2.5 Selenobis(di-isopropylphosphan)

Was sollte sich nun ändern, wenn man von dem als Edukt in Gleichung (38) eingesetzten Diphosphan mit den sperrigen tert-Butylresten zu den sterisch etwas weniger anspruchsvollen Isopropylresten gelangt? Wäre etwa folgendes Gleichgewicht (48)



wie es für die entsprechende Reaktion mit dem Tellur schon in Versuch 3 gefunden wurde zu erwarten?

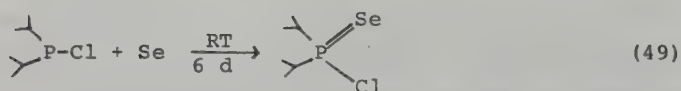
Das Experiment (Versuch 17) zeigt nun, daß bei der Reaktion von Tetraisopropyldiphosphan mit grauem Selen (Molverhältnis 1:1) eine Vielzahl von Produkten entstanden ist. Die Tabelle der ^{31}P -Signale im experimentellen Teil dieser Arbeit unter Versuch 17 verdeutlicht dieses. Als Signal größter Intensität tritt hier ein Singulett bei +69,7 ppm auf, das - wie später noch gezeigt wird - vom Verschiebungswert her mit dem Selenobis(di-isopropylphosphan) im Einklang stünde. Auch die Kopplung $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{77}\text{Se})$ von ± 189 Hz scheint diese Annahme zu bestätigen. Eine Isolierung des Selenobis(di-isopropylphosphans) durch Kristallisation gelang indes bisher nicht.

Wie in Versuch 3 liegt auch hier noch Tetraisopropyldiphosphan, das in der ^{31}P -Resonanz ein Verschiebungswert von -12,7 ppm hat, vor. Die Intensität

dieses Signals beträgt allerdings jetzt nur 28 % der Intensität des Hauptsignals. Jedoch kann aufgrund dieses Versuches letztlich nicht gesagt werden, daß hier ein einfaches Gleichgewicht im Sinne der Reaktionsgleichung (48) besteht.

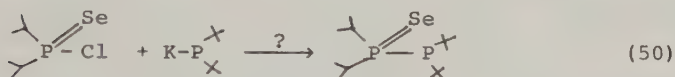
3.2.6 Versuche zur Darstellung von Seleno(di-isopropylphosphan) (di-tert-butylphosphan)

Eine andere Möglichkeit der eben beschriebenen Darstellung von Selenophosphinigsäureanhydriden sollte beispielsweise in der Umsetzung von Kalium(di-tert-butylphosphid) mit Chlor-di(isopropyl)phosphanselenid liegen. Dazu war zunächst das in der Literatur offenbar noch nicht beschriebene Chlor-di(isopropyl)phosphanselenid herzustellen (Versuch 28), das nach folgender Gleichung (49) aus Chlordiisopropylphosphan und grauem Selen erhalten werden kann:

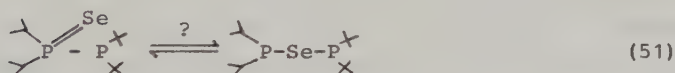


Durch Rektifikation des so erhaltenen Rohproduktes erhält man in 70 %iger Ausbeute bei 0,01 mbar und 87°C reines Chlor-di(isopropyl)phosphanselenid, dessen $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$ -, IR- und Massenspektren und Elementaranalyse gut mit dem nach Gleichung (49) entstandenen Produkt übereinstimmen.

Die so erhaltene Verbindung ist dann mit Kalium(di-tert-butylphosphid) laut Gleichung (50) umgesetzt worden (Versuch 19):



Dabei war natürlich die Frage, ob sich im Anschluß an der Reaktion (50) etwa folgendes Gleichgewicht (51) einstellen sollte, sehr von Bedeutung:

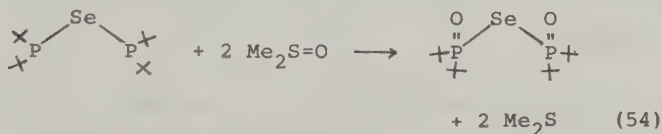


Wie nun das Experiment (Versuch 19) zeigt, entstehen bei der Reaktion (50) laut ^{31}P -Resonanz eine solche Vielzahl von Produkten, daß eine Reindarstellung einzelner Stoffe aus einem solchen Reaktionsgemisch wenig aussichtsreich erscheint.

3.2.7 Versuche zur Darstellung von Selenobis(di-tert-butyloxophosphoran)

Wie unter 3.2.4 gezeigt worden ist, sind dort bei der Versuchsdurchführung auch geringe Mengen an oxidierten Spezies des Selenobis(di-tert-butylphosphans) entstanden. Es sollte jetzt versucht werden, gezielt das zweifach oxidierte Produkt dieses Selenophosphans zu synthetisieren. Dazu wurde ein Weg eingeschlagen, der zunächst über die Oxidation von Di-tert-butyl(chlor)phosphan verläuft (Versuch 20).

phosphans) liegen. So wurde getestet, ob eine Reaktion mit Dimethylsulfoxid als Oxidationsmittel nach Gleichung (54) zum Erfolg führt:



Der Versuch 25 zeigt nun, daß mit überschüssigem Dimethylsulfoxid bei 60°C innerhalb von 2 d eine Reaktion stattgefunden hat, die laut ^{31}P -Resonanz zu etwa 72 % zum gewünschten Produkt geführt hat. Die ^1H -, ^{31}P - und Massenspektren legen diesen Schluß nahe. Auf der anderen Seite sind zwei weitere Verbindungen entstanden deren Signalintensität in der ^{31}P -Resonanz einmal 31,4 % zum anderen 6,1 % der Intensität des Hauptsignals betragen. Es ist bisher jedoch noch nicht gelungen, das gewünschte Selenobis(di-tert-butyloxophosphoran) aus dem in Versuch 25 entstandenen Reaktionsgemisch durch Kristallisation in reiner Form zu erhalten.

Andererseits konnte nun kürzlich von einer der - wie unter 3.2.4 bereits beschriebenen - laut Versuch 16 in geringen Mengen entstandenen oxidierten Spezies eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden ⁵¹⁾.

Dazu wurde ein Kristall des Selenobis(di-tert-butyloxophosphorans) mit den Abmessungen 0,2 x 0,4 x 0,3 mm

in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Syntex P3 Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung von monochromatischer Mo-K_α -Strahlung (Graphitmonochromator, $\mu = 17,36 \text{ cm}^{-1}$) nach der ω -Scan-Methode vermessen.

Die Substanz kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 8,883 \text{ \AA}$, $b = 15,080 \text{ \AA}$, $c = 15,640 \text{ \AA}$, aus denen sich ein Zellvolumen von $2095 \text{ \AA}^3$ ergibt*. Die Anzahl der Moleküle je Elementarzelle beträgt $Z = 4$, die röntgenographische Dichte wurde zu $1,26 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Insgesamt sind 1163 unabhängige Reflexe ($F_o \geq 3\sigma(F_o)$) als beobachtet behandelt worden, die Verfeinerung für Se, P, C erfolgte anisotrop, die Atomlagen aller Wasserstoffatome wurden berechnet und als starre Gruppe verfeinert. Die Gütefaktoren liegen bei $R = 0,080$ und $R_w = 0,062$.

Die Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur, die Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht eingezeichnet.

* Anmerkung: Die zu dieser Konstanten dazugehörigen Standardabweichungen sind in der erst vor kurzem erhaltenen Mitteilung noch nicht mit aufgeführt worden ⁵¹⁾.

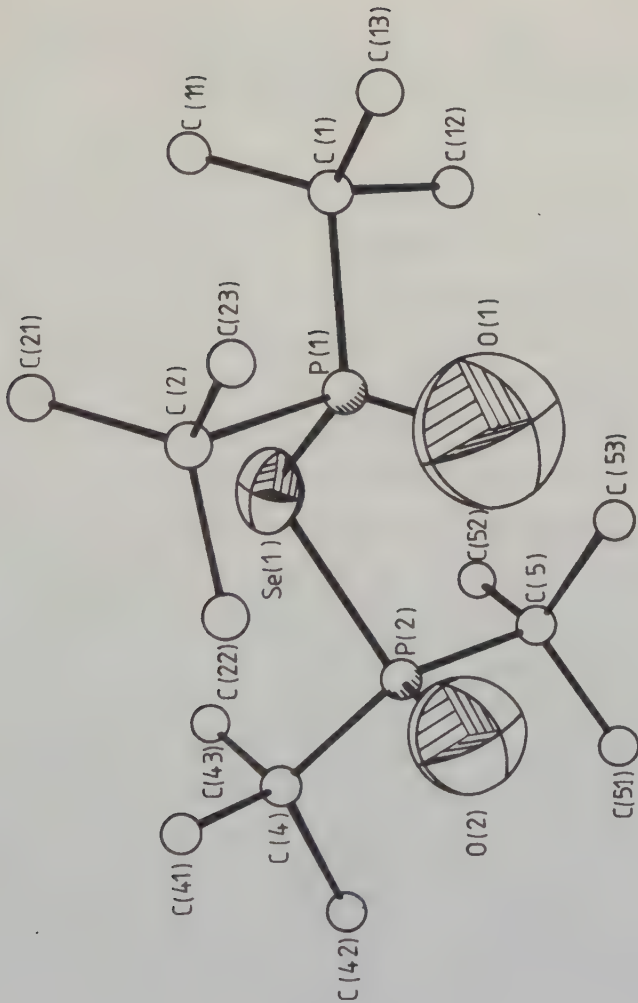


Abb. 1: Molekülstruktur von Selenobis(di-tert-butyl-oxophosporan)

Tabelle 1

Wichtige Bindungslängen [$\text{\AA}$] und -winkel [$^\circ$] von
Selenobis(di-tert-butyloxophosphoran)

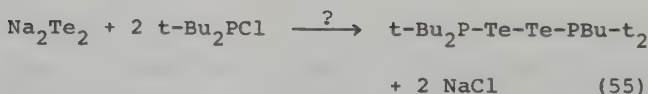
Se(1)-P(1)	2,259(.005)
Se(1)-P(2)	2,274(.005)
P(1)-C(1)	1,896(.019)
P(1)-C(2)	1,953(.023)
P(1)-O(1)	1,401(.022)
P(2)-C(4)	1,849(.017)
P(2)-C(5)	1,927(.019)
P(2)-O(2)	1,518(.017)
P(1)-Se(1)-P(2)	102,5(.2)
Se(1)-P(1)-C(1)	101,9(.6)
Se(1)-P(1)-C(2)	105,0(.6)
Se(1)-P(1)-O(1)	118,4(.9)
C(1)-P(1)-O(1)	112,7(1.1)
C(2)-P(1)-O(1)	108,0(1.1)
C(1)-P(1)-C(2)	110,4(.8)
Se(1)-P(2)-C(4)	101,5(.6)
Se(1)-P(2)-C(5)	104,9(.5)
Se(1)-P(2)-O(2)	116,9(.7)
C(4)-P(2)-O(2)	113,7(.9)
C(5)-P(2)-O(2)	108,7(1.0)
C(4)-P(2)-C(5)	110,7(.8)

Es ist nun zu sehen, daß sowohl die Phosphor-Selenabstände mit 2,259 bzw. 2,274 Å als auch der P(1)-Se(1)-P(2)-Winkel von 102,5° im Erwartungsbereich liegen¹⁹⁾. Somit kommt es hier offenbar nicht zu einer besonderen sterischen Abstoßung (sie sollte zu Bindungsverlängerungen oder Winkelaufweitungen führen) der tert-Butylgruppen an den Phosphoratomen, wie sie beispielsweise im Tetracarbonyl[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]chrom(0) unter 3.6.1 noch zu diskutieren ist. Ferner ist zu beobachten, daß die Sauerstoffatome nicht in der P(1)-, Se(1)-, P(2)-Ebene liegen. Offenbar wird so eine möglichst günstige räumliche Anordnung der tert-Butylgruppen und P=O-Einheiten erreicht. Die P=O-Bindungslängen liegen in dem zu erwartenden Bereich⁵²⁾, wobei es jedoch auffällt, daß sich die P(1)-O(1)- und P(2)-O(2)-Bindungsabstände um 11,7 pm unterscheiden. Allerdings ist in diesem Zusammenhang auch darauf zu achten, daß die einfachen Standardabweichungen bereits 2,2 bzw. 1,7 pm betragen und daß Interpretationsversuche erst etwa ab der dreifachen Standardabweichung einsetzen sollten.

3.3.0 Versuche zur Darstellung von 2,3-Di-telluro- 1,4-tetra-(tert-butyl)diphosphan

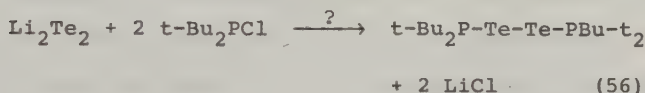
Auf den vorangegangenen Seiten ist gezeigt worden (Versuche 12 und 13), daß bei Insertionsreaktionen des Selens in die Phosphor-Phosphor-Bindung des Tetra(tert-butyl)diphosphans auch Diinsertionsprodukte entstehen. Anders ist es beim Tellur. Dort gaben die bisher durchgeführten Insertionsreaktionen in die Phosphor-Phosphor-Bindung, sowohl des Tetra(tert-butyl)- als auch des Tetra(isopropyl)diphosphans, keinen Hinweis auf eine etwaige Diinsertion des Tellurs.

Daher wurde nun getestet, ob eine Reaktion von Dinatriumditellurid mit Di-tert-butyl(chlor)phosphan laut Gleichung (55) zum gewünschten Produkt führen sollte:



Dazu wurden frisch bereitetes Dinatriumditellurid (Versuch 26) in Toluol suspendiert und zu dieser Suspension das Di-tert-butyl(chlor)phosphan gegeben (Versuch 27). Nachdem 12 h auf 50°C erhitzt und gerührt worden ist, weisen die $^1\text{H-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$ - und Massenspektren des Reaktionsproduktes lediglich auf das bereits bekannte Tellurobis(di-tert-butylphosphan) hin.

Da offenbar auf diese Art und Weise das gewünschte Produkt nicht erhalten werden konnte, wurde in einer der eben beschriebenen ähnelnden Reaktionsführung versucht, mit dem weniger ionischen Dilithiumditellurid dasselbe Ziel zu erreichen:

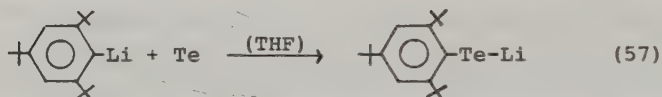


Das nach Versuch 28 frisch bereitete Dilithiumditellurid wurde dazu zunächst in Ether suspendiert. Nachdem alles Di-tert-butyl(chlor)phosphan zu dieser Suspension hinzugegeben worden ist (Versuch 29), wird wie in Versuch 27 noch über Nacht gerührt, die Reaktionstemperatur hier allerdings auf Raumtemperatur abgesenkt.

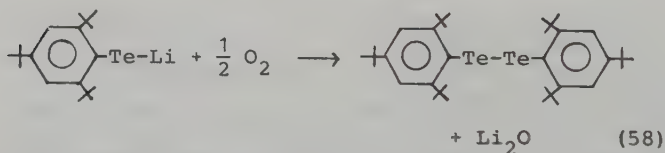
Der Versuch 29 zeigt nun zum einen, daß die Edukte - im Vergleich zu Reaktion (55) - auch schon bei niedrigeren Temperaturen (Raumtemperatur) miteinander reagieren. Zum anderen konnte in dem so erhaltenen Produktgemisch nicht die gewünschte Verbindung gefunden werden. Die $^1\text{H-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$ - und die Massenspektren deuten wiederum nur auf das bereits bekannte Tellurobis(di-tert-butylphosphan) hin.

Da also - wie eben beschrieben - der Zugang zum gewünschten Ditellurid mit den Salzreaktionen (55)

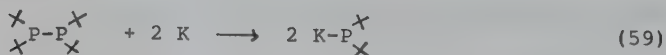
und (56) versperert bleibt, wurde noch ein weiteres Reaktionsprinzip, das bei der Darstellung von Ditungelluriden mit Tellur-Kohlenstoffbindungen bereits erfolgreich angewendet worden ist, in die Syntheseplanung mit einbezogen. Als Beispiel für diesen Reaktionsweg sei die vor kurzem beschriebene Synthese des Disupermesitylditungellurids angeführt ⁵³⁾, die laut Gleichung (57) zunächst über die Tellurierung von Tri-tert-butylphenyllithium verläuft:

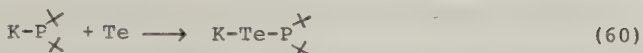


Die anschließende Oxidation des so erhaltenen Lithium(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)tellurids mit Sauerstoff liefert das gewünschte Ditungellurid in hoher Rohausbeute:



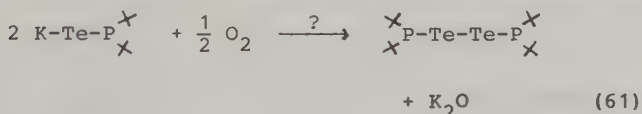
In dieser Arbeit wurde nun ein Weg eingeschlagen, der zunächst über die in Versuch 30 beschriebene Darstellung des Kalium(di-tert-butylphosphids) und dessen anschließende Tellurierung (Versuch 31) verlaufen sollte:





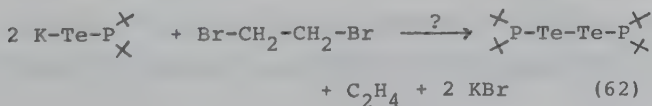
Mit dem so erhaltenen Kaliumdi-tert-butyl(telluro)-phosphinit wurden daraufhin verschiedene Oxidationsreaktionen getestet.

So wurde zunächst wie im Beispiel nach Gleichung (58) die Reaktion mit reinem Sauerstoff durchgeführt (Versuch 32):



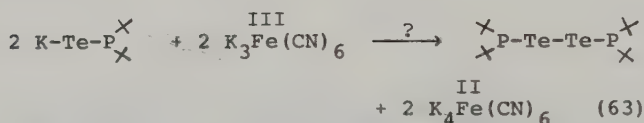
Wie das Experiment zeigt, verläuft die Reaktion nicht im gewünschten Sinne nach Gleichung (61) ab. Es ist vielmehr zu beobachten, daß bereits bei dem Einleiten geringer Mengen Sauerstoff eine spontane Tellurausscheidung stattfindet. So läßt sich bei dem hier anfallenden Produktgemisch lediglich das bereits bekannte Tellurobis(di-tert-butylphosphan) sowie das Monoxid dieses Tellurophosphans identifizieren, nicht aber das gewünschte Ditellurid.

So wurde getestet ob sich das in Versuch 31 erhaltene Kaliumdi-tert-butyl(telluro)phosphinit gemäß Gleichung (62) umsetzen läßt (Versuch 33):



Das Ergebnis dieses Versuchs ist, daß bereits bei Zugabe geringer Mengen 1,2-Dibromethan zu einer Suspension von Kaliumdi-tert-butyl(telluro)phosphinit eine spontane Tellurausscheidung stattfindet. In dem nach Gleichung (62) entstandenen Produktgemisch können lediglich tellurfreie Monophosphane gefunden werden.

Schließlich wurde eine weitere Variante zur Oxidation des Kaliumdi-tert-butyl(telluro)phosphinitis getestet:



In dem nach Gleichung (63) durchgeführten Versuch 34 wird als Oxidationsmittel rotes Blutlaugensalz, das seinerseits zum Kaliumhexacyanoferrat(II) reduziert werden sollte, eingesetzt. Es ist dann bei der Durchführung des Experiments zubeobachten, daß bereits nach einer Reaktionszeit von wenigen Minuten eine starke Tellurausscheidung eintritt, und daß auch dieser Syntheseweg nicht zum gewünschten Ditetellurid, sondern nur zum bekannten Tellurobis(di-tert-butylphosphan) führt.

So bleibt an dieser Stelle festzuhalten, daß die hier gewünschten Ditetelluride, bei denen die Telluratome jeweils eine Bindung zum Phosphor eingehen,

offenbar sehr labil gegenüber Zersetzungsreaktionen, also der Ausscheidung von ein oder zwei Telluratomen, sind. Ganz anders dagegen verhalten sich Ditelluride, bei denen das Tellur jeweils eine Bindung zu einem Kohlenstoffatom eingeht. Das aus der Literatur bekannte in Gleichung (58) vorgestellte Disupermesitylditellurid mag als Beispiel für die Stabilität solcher Spezies dienen. In diesem Falle ist das Produkt sogar unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und auch seine Reaktivität gegenüber einer ganzen Reihe von Reagenzien, die die Tellur-Tellur- oder die Tellur-Kohlenstoff-Bindung angreifen sollten, ist bemerkenswert gering ⁵⁴⁾.

3.4.0 Eigenschaften der bisher synthetisierten Telluro- und Selenophosphane

3.4.1 Tellurobis(di-isopropylphosphan)

Wie schon in Gleichung (36) gezeigt, reagiert Natriumtellurid mit Chlordiisopropylphosphan zum Tellurobis(di-isopropylphosphan), das seinerseits mit dem Tetraisopropyldiphosphan im Gleichgewicht steht. Es ist nun im Rahmen dieser Arbeit gelungen, aus diesem Gleichgewichtsgemisch geringe Mengen des Tellurophosphans zu isolieren. Die Kristallisation erfolgt bei -18°C aus Toluol/n-Pentan und liefert nach einigen Wochen einige gelbe Kristalle (Versuch 7). Es handelt sich hierbei um

ein licht- sowie extrem luft- und feuchtigkeits-empfindliches Produkt, das gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern, aber nur mäßig löslich in Pentan ist.

Das ^1H -NMR-Spektrum stellt hier den Fall eines $(\text{AM}_6\text{X})_2$ -Spinsystems dar. Unter Berücksichtigung der Diastereotopie ⁵⁵⁾ der Methylgruppen handelt es sich jedoch um ein $(\text{AM}_3\text{N}_3\text{X})_2$ -System. Die Methylprotonen liefern hier ein Multiplett bei $\delta = 0,5 - 1,2$ ppm, die Methinprotonen ein Multiplett bei $\delta = 1,3 - 2,0$ ppm. Das Integralverhältnis von Methyl- zu Methinprotonen entspricht dem berechneten von 6:1. Interner Standard ist d_6 -Benzol, TMS wurde - soweit nicht anders erwähnt - im Rahmen dieser Arbeit immer als externer Standard eingesetzt.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = +53,8$ ppm ein Singulettsignal. Dieser Verschiebungswert bezieht sich auf 85 %ige H_3PO_4 als Standard. Als externer Standard ist bei allen in dieser Arbeit durchgeführten ^{31}P -NMR-Messungen zwar Trimethylphosphit (TMP) verwendet worden, jedoch sind die so erhaltenen Werte dann auf die Werte umgerechnet worden, die sich ergeben, wenn man 85 %ige H_3PO_4 als Standard verwendet. Da die auf diesen Standard bezogenen Werte in der Literatur am häufigsten anzutreffen sind, werden - um eine leichtere Vergleich-

barkeit der hier gemessenen chemischen Verschiebungswerte zu bekommen - auch die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Werte auf diesen Standard bezogen umgerechnet.

Neben diesem Hauptsignal bei $\delta = +53,8$ ppm treten Satelliten auf, die von der Kopplung des ^{31}P -Kerns mit dem ^{125}Te -Kern - die natürliche Häufigkeit des ^{125}Te -Atoms mit dem Kernspin $I = \frac{1}{2}$ beträgt etwa 7,0 %⁵⁶⁾ - herrühren. Diese ^{125}Te -Satelliten (X-Teil des hier vorliegenden AX_2 -Spektrrentyps) weisen eine Kopplungskonstante $^1J(^{31}\text{P}, ^{125}\text{Te})$ von ± 420 Hz auf.

Sieht man sich einmal zum Vergleich das ^{31}P -NMR-Spektrum des nach den Gleichungen (31), (32), (33) erhaltenen Tellurobis(di-tert-butylphosphans) an, so ist diese Verbindung durch eine chemische Verschiebung von $\delta = +85,8$ ppm und einer Kopplung von $^1J(^{31}\text{P}, ^{125}\text{Te}) = \pm 451$ Hz charakterisiert. Geht man also von den sperrigen tert-Butylresten zu den räumlich etwas weniger anspruchsvollen Isopropylresten am Phosphor über, so ist einerseits in der chemischen Verschiebung ein Hochfeldshift von 32 ppm zu verzeichnen, andererseits verkleinert sich der Betrag der $^1J(^{31}\text{P}, ^{125}\text{Te})$ -Kopplung um etwa 31 Hz.

Da nun tert-Butylreste gegenüber den Isopropylresten einen größeren positiven induktiven Effekt

aufweisen, könnte man erwarten, daß Tellurobis(di-isopropylphosphan) gegenüber Tellurobis(di-tert-butylphosphan) zu tieferem Feld hin verschoben ist. Die Messungen zeigen aber, daß das Gegenteil der Fall ist.

Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens ist daher eher in sterischen Unterschieden dieser beiden Verbindungen zu suchen. Wie bereits erwähnt sind die Isopropylreste räumlich etwas weniger anspruchsvoll als die tert-Butylreste. Aus diesem Grund sollte beim Tellurobis(di-tert-butylphosphan) eine Winkel- aufweitung am Phosphor zu verzeichnen sein. Damit geht eine Zunahme des s- und eine Abnahme des p-Charakters am Phosphoratom einher, was sich sowohl in der Entschirmung der Phosphor-Kerne, als auch im Anwachsen der Kopplungskonstanten von 420 Hz nach 451 Hz äußert.

Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt das zu erwartende Triplet-Signal bei $\delta = -706$ ppm. Als Standard wurde hier - wie bei allen in dieser Arbeit durchgeführten ^{125}Te -NMR-Messungen - Ditolylditellurid gewählt. Gegenüber Dimethyltellurid, das auch als Standard verwendet wird, beträgt die chemische Verschiebung $\delta = -280$ ppm.

Die $^1\text{J}(^{125}\text{Te}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante kann hier mit ± 420 Hz angegeben werden, so daß dieser Wert in

guter Übereinstimmung zu dem aus der ^{31}P -Resonanz gefundenen Wert steht.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist die Zuordnung der Signale nicht mehr nach einer Näherung 1. Ordnung möglich, da es sich hierbei für die α -C-Atome um den X-Teil eines AA'X-Spinsystems, für die β -C-Atome um ein AA'X bzw. bei Diastereotopie um zwei AA'X-Spinsysteme handelt. Es zeigt zum einen ein Multiplett-Signal im Bereich zwischen $\delta = 21,5 - 23,8$ ppm, das von den β -C-Atomen herrührt. Andererseits findet sich das Signal der α -C-Atome als scheinbares Triplet bei $\delta = 26,2$ ppm wieder, wobei die Kopplungskonstante $N = \pm 23,9$ Hz beträgt.

3.4.2 Selenobis(di-tert-butylphosphan)

Als Produkt der Reaktion von Natriumselenid mit Di-tert-butyl(chlor)phosphan konnte Selenobis(di-tert-butylphosphan) erhalten werden. Diese Verbindung wird in reiner Form durch fraktionierte Kristallisation aus Toluol/Pentan Gemischen bei 5°C zugänglich (Versuch 16). Es handelt sich hierbei um farblose Kristalle, die recht oxidations- und hydrolyseempfindlich, thermisch jedoch bemerkenswert beständig sind. Sie sind gut löslich in Toluol, Benzol, Dichlormethan und Ether, aber nur mäßig löslich in Pentan.

Das ^1H -NMR-Spektrum ist als $(\text{AX}_n)_2$ -Spektrrentyp der mit den Phosphoratomen koppelnden tert-Butylgruppen zu deuten. Das Resonanzsignal erscheint bei $\delta = 1,30$ ppm als pseudo-Triplett mit einer Kopplungskonstanten von $N = \pm 11,5$ Hz.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt als Hauptsignal ein Singulett bei $\delta = 92,1$ ppm. Daneben treten Satelliten auf, die durch Kopplung mit dem ^{77}Se -Kern (die natürliche Häufigkeit des ^{77}Se -Atoms mit dem Kernspin $I = \frac{1}{2}$ beträgt etwa 7,6 % ⁵⁶) entstehen.

Die ^{77}Se -Satelliten (X-Teil des hier vorliegenden AX_2 -Spektrrentyps) treten mit einer $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{77}\text{Se})$ -Kopplungskonstanten von ± 208 Hz auf.

Schaut man sich einmal die telluranaloge Verbindung Tellurobis(di-tert-butylphosphan) - dessen $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{125}\text{Te})$ -Kopplung ± 451 Hz beträgt - an, so ist festzustellen, daß nun beim Übergang zum "härteren" Selen die Kopplungskonstante um mehr als die Hälfte zurückgegangen ist. Dieser Trend ist durchaus nicht ungewöhnlich ^{36,57}).

Ebenso im Trend liegt die beobachtete Tieffeldverschiebung beim Übergang vom Telluro- zum Seleno-di-phosphan. Sie beträgt hier 6,3 ppm.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Selenobis(di-tert-butylphosphans) ist sowohl für die C_α - als auch für die

C_β -Atome vom AA'X-Typ. Von daher sollten im X-Teil grundsätzlich jeweils 6 Linien, von denen allerdings 2 Linien von nur sehr geringer Intensität sind, beobachtbar sein ⁵⁵⁾. Nun hängt es jedoch von der relativen chemischen Verschiebung $\nu_O \delta$ und von den Kopplungsparametern $J_{AA'}$, J_{AX} und $J_{A'X}$ ab, wieviel Linien im X-Teil jeweils auftreten ⁵⁵⁾.

In dem hier vorliegenden Spektrum sind jedenfalls insgesamt drei Signale zu sehen, von denen der nicht aufgespaltene Peak bei $\delta = 27,6$ ppm wohl den C_β -Atomen zuzuordnen ist. Die beiden übrigen etwas intensitätsschwächeren Signale sind bei $\delta = 30,2$ ppm und $\delta = 31,0$ ppm zu finden und sollten von den C_α -Atomen herrühren; der Linienabstand beträgt hier 15,2 Hz.

Im Massenspektrum entspricht die Signalgruppe mit den höchsten Massenzahlen dem Molekülion. Der Molekülionenpeak M^+ , der auf das ^{80}Se -Isotop bezogen ist, erscheint bei m/e 370, die relative Intensität beträgt 7,6%. Insgesamt ergibt sich ein Isotopenmuster, das im Einklang mit dem vorausberechneten ⁵⁸⁾, welches in der Abbildung 2 dargestellt ist, steht.

Die Fragmentierung erfolgt zunächst unter Abspaltung einer tert-Butylgruppe (m/e 313, 6,3 %). Danach werden zwei Isobutylengruppen abgespalten (m/e 257, 18,3 %) bzw. (m/e 201, 14,3 %) bevor das P-Se-P-Grundgerüst durch Abspaltung von PH (m/e 169, 3,8 %) zerstört wird.

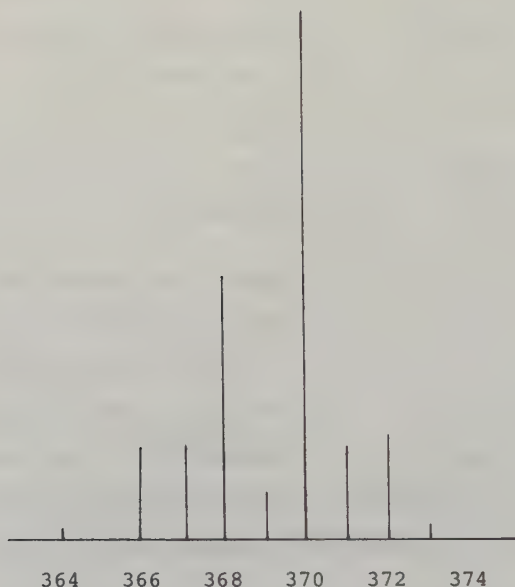


Abb. 2: Berechnetes Isotopenmuster für $C_{16}H_{36}P_2Se$

3.4.3 Seleno(di-tert-butylphosphan) (di-tert-butylselenoxophosphan)

Aus der Reaktion von Tetra(tert-butyl)diphosphan mit grauem Selen (Molverhältnis 1:2) konnte Seleno(di-tert-butylphosphan) (di-tert-butylselenoxophosphan) erhalten werden (Versuch 9). Durch Kristallisation aus Ether/Pentan Gemischen bei etwa 5°C wird die Verbindung in reiner Form erhalten.

Die farblosen Kristalle sind gut löslich in Toluol, Benzol, Dichlormethan und Ether, hingegen etwas

weniger gut löslich in Pentan. Ferner sind sie nur mäßig oxidations- und hydrolyseempfindlich und können unter Argon im geschlossenen Kolben monatelang aufbewahrt werden.

Dem $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ liegt hier ein Spinsystem vom X_nABY_n -Typ zugrunde. Dieser Spektrentyp erscheint hier in Form zweier Dubletts. Die chemischen Verschiebungen dieser Signale liegen für die am P^{III} -Atom gebundenen tert-Butylgruppen bei $\delta = 1,33 \text{ ppm}$, für die am P^{V} -Atom gebundenen tert-Butylgruppen bei $\delta = 1,41 \text{ ppm}$. Die dazugehörigen Kopplungen mit den beiden Phosphor-Atomen haben Werte von $N = \pm 12,0 \text{ Hz}$ bzw. $N = \pm 17,0 \text{ Hz}$. Vergleicht man einmal diese Daten mit denen des Selenobis(di-tert-butylphosphans), so wird deutlich, daß zum einen bei Oxidation eines Phosphors von der Stufe III zur Stufe V die chemischen Verschiebungswerte nur wenig zu tieferem Feld hin verschoben sind, daß aber ein signifikanter Unterschied in den Kopplungskonstanten der an den P^{III} - und der an den P^{V} -Atomen gebundenen tert-Butylgruppen besteht.

Eine noch empfindlichere Sonde zur Unterscheidung der beiden Oxidationsstufen am Phosphor ist die ^{31}P -Resonanz. Im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ sind zwei Dubletts der beiden miteinander koppelnden Phosphoratome zu sehen. Die Werte der chemischen Verschiebung betragen für die P^{III} - und P^{V} -Kerne $\delta = 95,5 \text{ ppm}$ und

$\delta = 110,9$ ppm und liegen somit bei deutlich tieferem Feld als der Wert, der für das Selenobis(di-tert-butylphosphan) gefunden wurde.

Die $^2J(^{31}P^{31}P)$ -Kopplungskonstante beträgt $\pm 73,2$ Hz. Neben diesen beiden Hauptsignalen sind noch Satelliten zu sehen, die von der Kopplung der zwei Phosphor-Atome zu den beiden Selen-Atomen herrühren. Dabei sollte die $^1J(^{31}P^{77}Se)$ -Kopplung des P^{III} -Atoms zum verbrückenden Selen ± 231 Hz betragen, während die $^3J(^{31}P^{77}Se)$ -Kopplung des P^{III} -Atoms zum terminalen Selen nicht zu erkennen ist.

Die Kopplung des P^V -Kerns zum verbrückenden Selen ist dann mit ± 368 Hz, die zum terminalen Selen mit ± 762 Hz anzugeben.

Wie auf den folgenden Seiten noch zu zeigen ist, reihen sich all diese Kopplungskonstanten zwangslos in das Datenmaterial ein, das in den hier noch vorzustellenden Verbindungen mit ähnlichem Kopplungsverhältnissen gefunden wird.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt zum einen ein nicht aufgespaltenes Signal bei $\delta = 28,9$ ppm, das von den C_β -Atomen herrührt. Zum anderen ist ein pseudo-Dublett bei $\delta = 31,5$ ppm mit $N = \pm 15,6$ Hz zu sehen. Damit ergibt sich bei dem hier vorliegenden AA'X-Spinsystem ein von der Signalabfolge her dem ^{13}C -NMR-Spektrum des verwandten Selenobis(di-tert-butyl-

phosphan) ähnliches Bild. In beiden Fällen tritt für die C_β -Atome ein Singulett auf, das hier um 1,3 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Auf der anderen Seite liegt für die C_α -Atome jeweils ein pseudo-Dublett vor, das sich in den Kopplungskonstanten kaum unterscheidet. Lediglich die Lage des Signals ist hier um 0,9 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Es bleibt somit festzuhalten, daß - obwohl die tert-Butylgruppen an magnetisch nicht äquivalente Phosphor-Kerne gebunden sind - trotzdem die C_β -Atome nur ein Singulett-Signal und für die C_α -Atome nur ein pseudo-Dublett-Signal zu finden ist.

Im Massenspektrum entspricht die Signalgruppe mit den höchsten Massenzahlen dem Molekülion. Der Molekülionenpeak M^+ , der auf das ^{80}Se -Isotop bezogen ist, erscheint bei m/e 450, die relative Intensität beträgt 4,7 %.

Insgesamt ergibt sich ein Isotopenmuster, das im Einklang mit dem vorausberechneten steht. Dieses ist einmal in der Abbildung 3 dargestellt.

Die Fragmentierung verläuft hier zunächst bevorzugt unter Abspaltung einer tert-Butylgruppe (m/e 393, 52,9 %) und einer Isobutylengruppe (m/e 337, 39 %). Die Abspaltung eines Selen-Atoms scheint

aufgrund der relativen Intensität des entsprechenden Signals (m/e 370, 5,5 %) weniger begünstigt. Erst wenn schon eine tert-Butylgruppe oder eine tert-Butyl- und eine Isobutylengruppe abgespalten sind, gewinnt die Selenabspaltung an Gewicht (m/e 313, 18,1 %) bzw. m/e 257, 47,8 %).

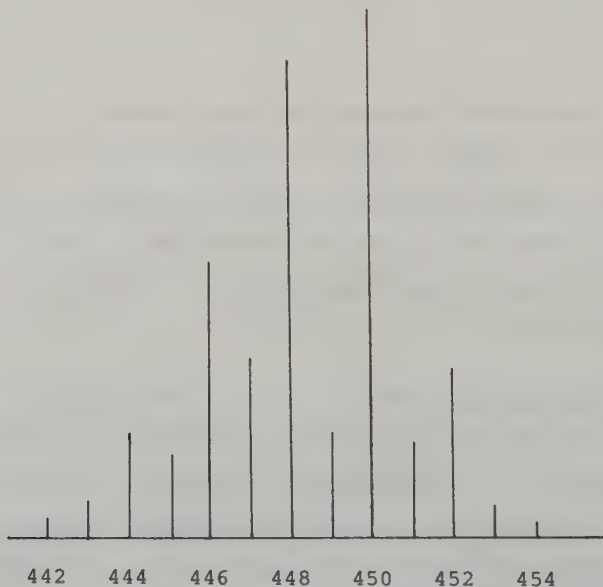


Abb. 3: Berechnetes Isotopenmuster für $C_{16}H_{36}P_2Se_2$

3.4.4 2,4-Di-tert-butyl-2,4-diselenoxo-1,3,2,4-diselenadiphosphetan

Als Produkt der Reaktion von Tert-butylbis(trimethylsilyl)phosphan mit grauem Selen konnte das laut Versuch 10 dargestellte 2,4-Di-tert-butyl-2,4-diselenoxo-1,3,2,4-diselenadiphosphetan erhalten werden.

Diese Verbindung wird durch Kristallisation aus Dichlormethan in reiner Form zugänglich. Bei dem so gewonnenen Produkt handelt es sich um rot-organge Kristalle, die nur mäßig oxidations- und hydrolyseempfindlich sind. Auch thermisch scheinen sie recht belastbar zu sein, der Schmelzpunkt liegt bei 249°C, wobei dann allerdings Zersetzung stattfindet. Die Löslichkeit dieses Produktes ist in allen gängigen Lösungsmitteln nur gering. Am besten scheint es sich noch in Dichlormethan zu lösen.

Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung, das vom $(\text{AX}_n)_2$ -Typ ist, tritt hier als pseudo-Dublett bei $\delta = 0,8$ ppm in Erscheinung. Dieses ist sowohl im Unterschied zu dem schon unter 3.4.3 besprochenen Seleno(di-tert-butylphosphan) (di-tert-butylselenoxophosphan) als auch im Unterschied zu dem unter 3.4.2 besprochenen Selenobis(di-tert-butylphosphan) deutlich zu höherem Feld hin verschoben. Die Kopplungskonstante der zum Phosphor koppelnden Protonen ist mit $N = \pm 21,5$ Hz anzugeben. Verglichen mit den unter 3.4.3 gefundenen Kopplungskonstanten des Diselenodiphosphans ist dieser Wert recht groß. Bedenkt man jedoch, daß hier zwei Phosphoratome der Oxidationsstufe +V in einem cyclischen System vorliegen, so erscheint die Größe dieses Wertes durchaus plausibel.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = 65,3$ ppm. Aufgrund der nur sehr mäßigen Löslichkeit des Diselenadiphosphetans konnten Satelliten, die durch die Kopplung der ^{77}Se -Atome mit den ^{31}P -Kernen zustande kommen sollte, bisher nicht ausgemacht werden.

Wegen der geringen Löslichkeit dieses Produktes ist es bisher ebenfalls nicht gelungen ein ^{13}C -NMR-Spektrum zu erhalten.

Im Massenspektrum erscheint das Molekülion bei m/e 494 mit einer relativen Intensität von 3,7 %. Das dort erscheinende Isotopenmuster steht dabei im Einklang mit dem vorausberechneten, das in der Abbildung 4 einmal dargestellt ist. Der Molekülionenpeak von m/e 494 ist dabei auf das ^{80}Se -Isotop bezogen. Höhere m/e -Verhältnisse als die in der Abbildung 4 gezeigten treten nicht auf.

Die Fragmentierung erfolgt zunächst etwas bevorzugt unter Abspaltung einer Isobutylengruppe (m/e 438, 2,9 %) oder eines Selenatoms (m/e 414, 1,9 %). Des weiteren werden dann eine Isobutylengruppe und ein Selenatom (m/e 358, 3,8 %) abgespalten. Diese Fragmentierung ist offenbar gegenüber der Abspaltung zweier Isobutylengruppen (m/e 382, 0,9 %) oder der Abspaltung zweier Selenatome - die Se-Fragmentierung wird gar nicht beobachtet - bevorzugt.

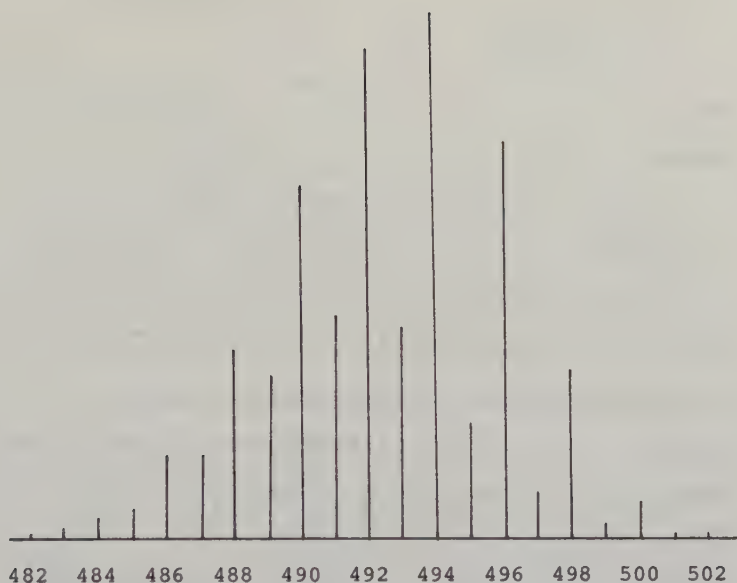


Abb. 4: Berechnetes Isotopenmuster für $C_8H_{18}P_2Se_4$

Nachdem eine Isobutylengruppe und ein Selenatom abgespalten worden sind, scheinen nun die Abspaltung eines weiteren Selens (m/e 279, 3,6 %) sowie die Abspaltung einer weiteren Isobutylengruppe (m/e 302, 2,4 %) etwa gleichberechtigt zu sein.

Die einzige Fragmentierung, die jetzt noch den Erhalt der Vierringstruktur erlaubt, ist die Abspaltung von zwei Isobutylengruppen und zwei Selenatomen (m/e 222, 1,6 %). Alle anderen Fragmentierungen führen nun bereits zur Zerstörung des Diselenadi-phosphetan-Grundgerüsts und ergeben Peaks größerer Intensität.

3.4.5 Diseleno-1,2-bis(di-tert-butylselenoxo-phosphoran)

Wie die Versuche 12 und 13 zeigen, entsteht aus der Reaktion von Tetra(tert-butyl)diphosphan und Selen - sofern die entsprechenden Versuchsbedingungen eingehalten werden - Diseleno-1,2-bis(di-tert-butylselenoxophosphoran. Es wird in reiner Form durch Kristallisation aus Toluol bei -18°C erhalten.

Die so gewonnenen rot-orangen Kristalle sind gut löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern, weniger gut löslich in Pentan. Sie sind nur mäßig oxidations- und hydrolyseempfindlich. Auch thermisch sind sie recht beständig; der Schmelzpunkt liegt bei 140°C .

Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung ist als Spektrum des Typs $(\text{AX}_n)_2$ zu deuten. Das Resonanzsignal erscheint hier als pseudo-Dublett bei $\delta = 1,38$ ppm. Es unterscheidet sich somit von dem Verschiebungswert des mit den tertiären Butylgruppen koppelnden P^{V} -Kerns in dem unter 3.4.3 beschriebenen Seleno-(di-tert-butylphosphan)(di-tert-butylselenoxophosphoran) nur kaum, die Differenz beträgt lediglich $0,03$ ppm. Die Kopplungskonstante allerdings, die jetzt hier gefunden wird ist mit $N = \pm 18,0$ Hz und 1 Hz größer als die entsprechende - unter 3.4.3 genannte - Kopplungskonstante.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt als Hauptsignal ein Singulett bei $\delta = 116,9$ ppm. Daneben sind jedoch noch Satellitensignale zu finden, die aus der Kopplung der ^{31}P -Atome mit den ^{77}Se -Kernen resultieren. Es handelt sich dabei um zwei Satellitenpaare, die einmal mit einer Kopplungskonstanten von $N = \pm 384$ Hz, zum anderen mit einer Konstanten von $N = \pm 751$ Hz auftreten. Die letztere sollte der Kopplung des P^{V} -Kerns zum terminalen Selen, die Konstante von $N = \pm 384$ Hz hingegen der Kopplung mit den verbrückenden Selenatomen zuzuordnen sein.

Vergleicht man diese Kopplungskonstanten einmal mit denen, die im ^{31}P -NMR-Spektrum des Seleno(di-tert-butylphosphan)(di-tert-butylselenoxophosphorans) (siehe unter 3.4.3) für die Kopplung des P^{V} -Kerns mit dem terminalen sowie mit dem verbrückenden Selenatom auftreten, so findet man dort recht ähnliche Werte. Die Differenzen betragen für die Kopplung zum terminalen Selen 11 Hz (1,5 %) bzw. 16 Hz (4,2 %) für die Kopplung zum verbrückenden Selen.

Der Wert in der chemischen Verschiebung liegt hier um 6,0 ppm zu tieferem Feld verschoben verglichen mit dem entsprechenden - unter 3.4.3 genannten - Wert. Dieser Effekt sollte aufgrund der verschiedenen elektronischen Verhältnisse durchaus plausibel erscheinen.

Ebenfalls wie unter 3.4.3 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum für die C_β -Atome ein nicht aufgespaltenes Signal bei $\delta = 28,7$ ppm. Dieses unterscheidet sich von der chemischen Verschiebung her kaum von der unter 3.4.3 genannten, es liegt nur um $0,2$ ppm zu höherem Feld verschoben. Zum anderen ist auch hier für die C_α -Atome ein pseudo-Dublett zu finden, das jetzt allerdings einen Verschiebungswert von $\delta = 43,8$ ppm aufweist. Dieser liegt nun - gegenüber dem unter 3.4.3 gefundenen Wert - deutlich zu tieferem Feld verschoben; die Differenz beträgt $12,3$ ppm.

Im Massenspektrum entspricht die Signalgruppe mit den höchsten Massenzahlen dem Molekülion. Der Molekülionenpeak M^+ , der auf das ^{80}Se -Isotop bezogen ist, erscheint bei m/e 608, die relative Intensität beträgt $3,4$ %.

Insgesamt ergibt sich ein Isotopenmuster, das im Einklang mit dem vorausberechneten steht. Dieses ist in der Abbildung 5 gezeigt.

Aufgrund der relativen Intensitäten verläuft die Fragmentierung offenbar zunächst unter Selenabspaltung (m/e 528, $2,4$ %) bevorzugter als unter Abspaltung einer tert-Butylgruppe (m/e 551, $0,9$ %). Auch die Abspaltung zweier Selenatome und einer tert-Butylgruppe (m/e 393, $27,4$ %) scheint gegenüber der Abspaltung zweier tert-Butylgruppen

und eines Selenatoms (m/e 415, 3,9 %) deutlich begünstigt zu sein. Die Abspaltung zweier Selenatome (m/e 450, 1,3 %) hingegen ist offenbar kein günstiger Zerfallsweg, während die Abspaltung zweier tert-Butylgruppen (m/e 495, 0,6 %) noch ungünstiger zu sein scheint.

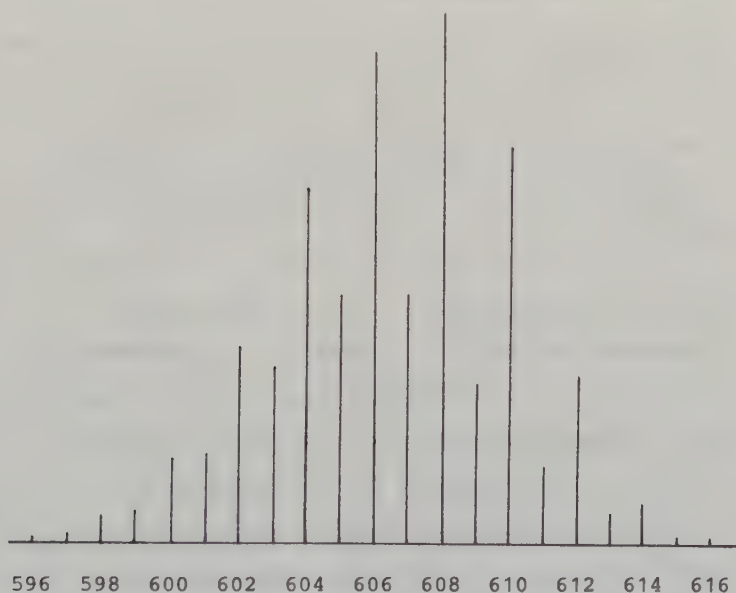


Abb. 5: Berechnetes Isotopenmuster für $C_{16}H_{36}P_2Se_4$

3.4.6 Selenobis[(di-tert-butyl)selenoxophosphan]

Wie unter 3.2.3 gezeigt ist im Versuch 12 neben dem eben schon charakterisierten Diseleno-1,2-bis(di-tert-butylselenoxophosphan) auch das Selenobis-[(di-tert-butyl)selenoxophosphan] entstanden.

Dieses konnte durch fraktionierte Kristallisation bisher zwar noch nicht in reiner Form erhalten werden, jedoch gelang es, diese Verbindung im Produktgemisch nach Gleichung (45) anzureichern.

So ist es an dieser Stelle möglich einige spektroskopische Daten anzugeben.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist wie unter 3.4.3 ein pseudo-Dublettsignal zu sehen. Es ist jetzt etwas zu tieferem Feld verschoben und liegt bei $\delta = 1,43$ ppm. Die Kopplungskonstante N kann ebenfalls mit $\pm 18,0$ Hz angegeben werden.

Auch im ^{31}P -NMR-Spektrum liegt das Hauptsignal - wiederum im Singulett - etwas zu tieferem Feld verschoben. Es erscheint jetzt bei $\delta = 119,3$ ppm. Neben diesem Hauptsignal treten Satelliten-Signale auf. Diese durch Kopplung der ^{31}P -Atome zu den ^{77}Se -Kernen entstandenen Signale sind nun allerdings vom Betrag her größer als die unter 3.4.5 genannten. Die Kopplung der Phosphoratome mit dem verbrückenden Selen ist jetzt mit $N = \pm 404$ Hz anzugeben und ist somit um 20 Hz (5,2 %) größer als die unter 3.4.5 erwähnte. Auch die Kopplungskonstante, die der Kopplung der Phosphoratome mit den terminalen Selenatomen zuzuordnen ist, fällt jetzt größer aus. Sie hat einen Wert von $N = \pm 798$ Hz und übertrifft somit die unter 3.4.5 genannte um 47 Hz (6,3 %).

Im Massenspektrum findet sich bezogen auf das ^{80}Se -Isotop das Molekülion bei m/e 528. Jedoch tritt diese Signalgruppe auch im unter 3.4.5 besprochenen Massenspektrum, verursacht durch Abspaltung eines Selens aus dem Tetraselenodiphosphoran, auf. Somit ist man jetzt - nur aufgrund des vorliegenden Massenspektrums - nicht in der Lage, eindeutig zu beurteilen, ob das Triselenodiphosphan zugegen ist, oder ob es sich bei dieser Signalgruppe nur um eine Fragmentierung des ebenfalls auftretenden Signals des Tetraselenodiphosphans handelt. - Das berechnete Isotopenmuster des Molekülions des Triselenodiphosphorans oder auch der M^+ -Se-Fragmentierung des Tetraselenodiphosphorans ist in der Abbildung 6 angegeben.

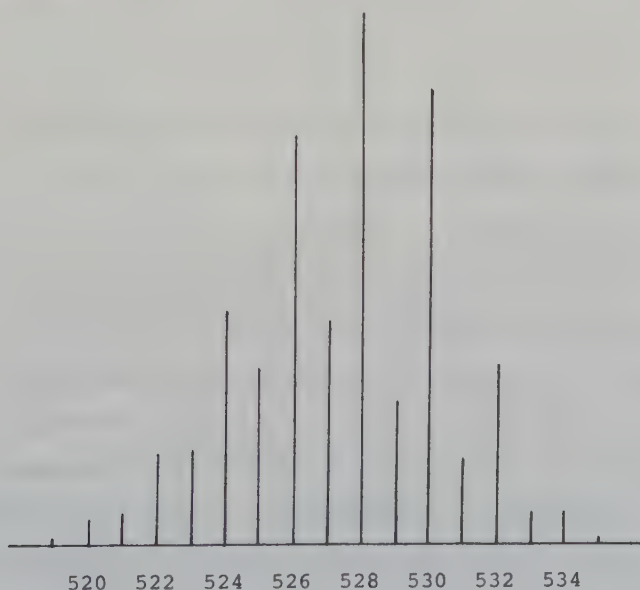


Abb. 6: Berechnetes Isotopenmuster für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Se}_3$

3.5.0 Reaktivität von Tellurobis(di-tert-butylphosphan)

3.5.1 Reaktion mit Selen

Wie bereits in dieser Arbeit gezeigt wurde, reagiert elementares Selen mit Tetra(tert-butyl)diphosphan je nach Reaktionsführung und eingesetzten Molverhältnissen zu unterschiedlichen Selenodiphosphanen. Die Frage, ob und wie Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit grauem Selen reagiert, war somit von Interesse. So wäre z.B. denkbar, daß - wie im obigen Falle des Tetra(tert-butyl)diphosphans - unter Tellurausscheidung reine Selenodi- oder auch Selenomonophosphate entstehen könnten. Ebenfalls vorstellbar wäre eine Oxidation des Phosphors unter Erhaltung der P-Te-P-Einheit. Auch die Bildung von Tellur-Selen-Bindungen, die etwa zu P-Se-Te-Se-P- oder P-Se-Te-P-Grundgerüsten führen, sollte nicht von vornherein ausgeschlossen werden.

So wurde im Hinblick auf solche Reaktionen als erster Test die Reaktion des Tellurophosphans mit überschüssigem grauem Selen (Versuch 35) durchgeführt. Wie nun das ^{31}P -NMR-Spektrum des so erhaltenen Produktgemisches zeigt, finden sich drei Signalgruppen wieder. Dabei handelt es sich offenbar um das unter 3.4.5 besprochene Diseleno-1,2-bis(di-tert-butylselenoxophosphoran), das hier eine Verschiebung von $\delta = 117,2$ ppm hat und mit einem rela-

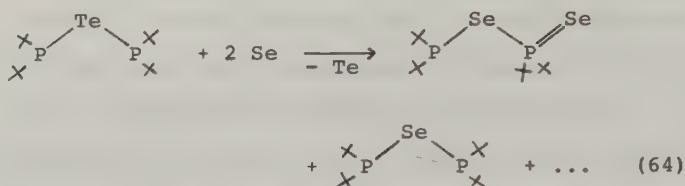
tiven Integral von 28,4 % (bezogen auf das relative Integral des Hauptsignals) auftritt, sowie um das unter 3.4.6 besprochene Selenobis[(di-tert-butyl)-selenoxophosphan], das hier bei $\delta = 119,6$ ppm und mit einem relativen Integral von 20,1 % in Erscheinung tritt. Das Hauptsignal erscheint bei $\delta = 113,0$ ppm als ein breites unaufgelöstes Signal. Möglicherweise liegt hier ein dynamisches Phänomen vor, das beispielsweise durch Tellur-Transferreaktionen verursacht sein könnte.

Was ändert sich nun, wenn Selen nicht mehr im Überschuß, sondern in Molverhältnissen von 1:2 oder 1:1 eingesetzt wird? Der Versuch 36, in dem Tellurophosphan und graues Selen im Verhältnis 1:2 eingesetzt wurden, zeigt nun, daß ein völlig anderes Bild entsteht als das eben aufgezeigte.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum treten jetzt die laut Versuch 35 erhaltenen Signale völlig zurück. Lediglich das Singulett bei $\delta = 117,2$ ppm tritt auch hier in Erscheinung, jedoch nur mit einer relativen Intensität von 1,7 % bezogen auf das Hauptsignal.

Das Hauptsignal bilden jetzt zwei Dubletts bei $\delta = 110,7$ ppm mit $^2J(^{31}\text{P}^{31}\text{P}) = \pm 73,6$ Hz sowie bei $\delta = 95,3$ ppm mit $^2J(^{31}\text{P}^{31}\text{P}) = \pm 74,1$ Hz. Diese Daten stehen in recht guter Übereinstimmung zu den unter 3.4.3 gefundenen, so daß es sich bei dieser Signal-

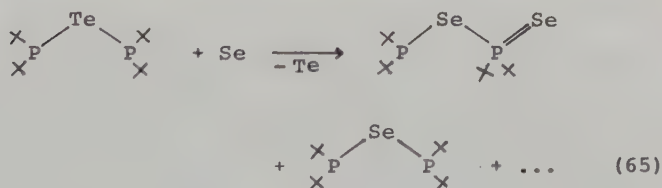
gruppe mit der größten Intensität um das schon bekannte Seleno(di-tert-butylphosphan) (di-tert-butylselenoxophosphan) handelt:



Somit wird an dieser Stelle deutlich, daß die Reaktion von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit Selen schon bei einem Molverhältnis von 1:2 zu Selenodiphosphanen führt, wobei Tellurausscheidung stattfindet. Im Experiment wird diese Tellurausscheidung durch Bildung eines Tellurspiegels an der Kolbenwand sichtbar. Diese Tatsache steht von daher auch im Einklang mit dem Auftreten des von der relativen Intensität her zweitstärksten Signals, das jedoch nur noch 17,4 % der Intensität des Hauptsignals besitzt. Es handelt sich um ein Singulett bei $\delta = 92,3$ ppm zu dem noch Satelliten gehören, die einen Abstand von ± 210 Hz haben. Diese Daten stehen in guter Übereinstimmung mit dem schon unter 3.4.2 charakterisierten Selenobis(di-tert-butylphosphan). - Außer diesen beiden Hauptsignalen treten noch 16 weitere Signale, die jedoch von geringerer Intensität sind in Erscheinung. Einen Überblick gibt die Tabelle im experimentellen Teil.

Setzt man nun Tellurobis(di-tert-butylphosphan) und graues Selen im Molverhältnis 1:1 (Versuch 37) ein, so ist wiederum die Bildung eines Tellurspiegels zu beobachten. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt als Hauptsignale wie in Versuch 36 wiederum zwei Dubletts bei $\delta = 110,0$ ppm und $\delta = 95,6$ ppm mit $^2J(^{31}\text{P}^{31}\text{P}) = \pm 73,8$ Hz bzw. $^2J(^{31}\text{P}^{31}\text{P}) = \pm 67,2$ Hz, sowie ein Singulett bei $\delta = 92,6$ ppm mit Satellitensignalen, die im Abstand von ± 211 Hz zueinander stehen.

Somit sind auch hier Seleno(di-tert-butylphosphan)-(di-tert-butylselenoxophosphan) und Selenobis(di-tert-butylphosphan) gebildet worden,



im Unterschied zum Versuch 36 allerdings - laut ^{31}P -Resonanz - in einem anderen Mengenverhältnis. Standen nämlich diese beiden Produkte in Versuch 36 noch in einem Mengenverhältnis von etwa 5,7:1 zugunsten des Diselenodiphosphans, so beträgt das Mengenverhältnis jetzt nur noch etwa 1,3:1.

Dieser Sachverhalt deckt sich auch mit dem Resultat des Versuches 8, in dem Tetra(tert-butyl)diphos-

phan mit elementarem Selen (Molverhältnis 1:0,95) zur Reaktion gebracht worden ist. Das Ergebnis ist dort, daß sowohl Seleno(di-tert-butylphosphan) (di-tert-butylselenoxophosphan) als auch Selenobis(di-tert-butylphosphan) gebildet werden. Diese beiden Produkte liegen - laut ^{31}P -Resonanz - im Mengeverhältnis von etwa 1,65:1 zugunsten des Diselenodiphosphans vor.

Synthetische Bedeutung im Hinblick auf die Darstellung des Selenobis(di-tert-butylphosphans) wird der Chalkogenaustausch von Tellur gegen Selen wie er in Versuch 37 getestet worden ist jedoch wohl nicht erlangen, da neben den hier genannten Hauptprodukten noch 10 weitere Verbindungen - die im Massenspektrum aufgrund sich überlagernde Signale kaum zu identifizieren sind - entstanden sind (siehe unter Versuch 37 im experimentellen Teil). Jedenfalls wären dazu weitere Versuchsreihen notwendig, um herauszufinden, unter welchen Reaktionsbedingungen eine größere Selektivität in bezug auf dieses Produkt erreicht werden kann.

3.5.2 Reaktion mit Schwefel

Noch rascher als die oben beschriebene Umsetzung von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit grauem Selen im Überschuß scheint die entsprechende Reaktion mit elementarem Schwefel zu verlaufen (Versuch 38). Sie

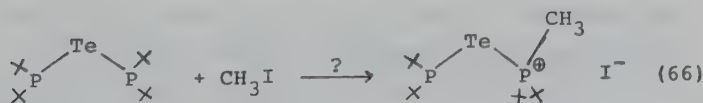
findet bei Raumtemperatur unter rascher Ausscheidung von Tellur statt. Bereits nach einer Reaktionszeit von 15 min. läßt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum kein eingesetztes Tellurophosphan mehr finden.

In der ^{31}P -Resonanz ist das Signal größter Intensität ein Singulett bei $\delta = 118,9$ ppm. Dabei handelt es sich um das Thiobis[(di-tert-butyl)thioxophosphan], dessen Wert für die chemische Verschiebung in recht guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur gefundenen Wert von $\delta = 118,7$ ppm steht⁴³⁾. Im Massenspektrum findet sich das Molekölion bei m/e 386 mit einer relativen Intensität von 8,3 %.

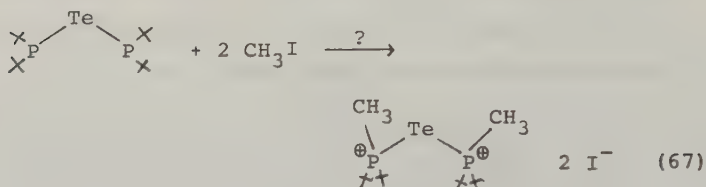
So bleibt an dieser Stelle festzuhalten, daß - ähnlich wie bei der Reaktion mit elementarem Selen - ein rascher und vollständiger Chalkogenaustausch stattfindet; er führt hier bevorzugt zum Tri-thiophosphan.

3.5.3 Reaktionen mit Methyljodid

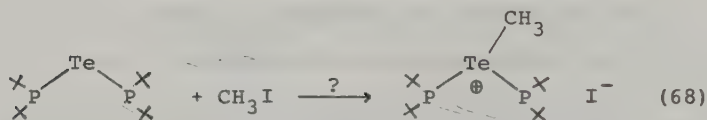
Bei den hier durchgeführten Reaktionen sollte einmal geprüft werden, ob sich der Phosphor im Tellurobis(di-tert-butylphosphan) etwa nach folgenden Gleichungen (66), (67) zum Phosphoniumsalz umsetzen läßt:



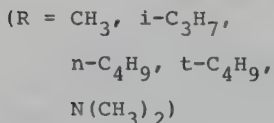
bzw. bei Überschuß an Methyljodid



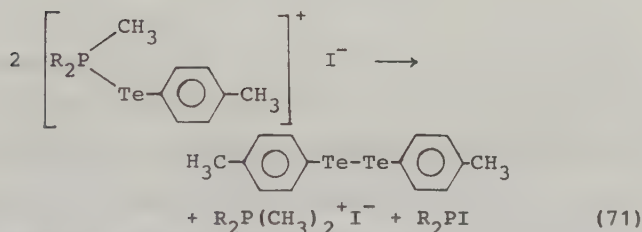
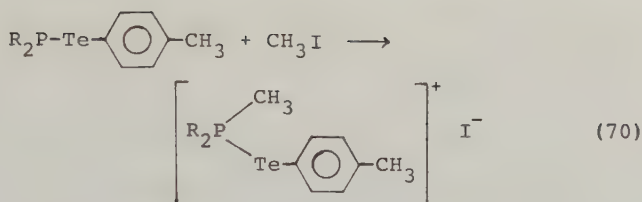
Als Alternative zu den Gleichungen (66) und (67) wäre auch ein nucleophiler Angriff am Tellur unter Bildung eines Telluroniumsalzes denkbar:



Aus der Literatur sind nun kürzlich die ersten Beispiele gesicherter Tellurophosphoniumionen bekannt geworden. Dort wurden Tellurophosphorane des Typs $\text{R}_3\text{P}=\text{Te}$ mit Methyljodid umgesetzt, und man erhielt die entsprechenden Methyltellurophosphoniumsalze⁵⁹⁾:



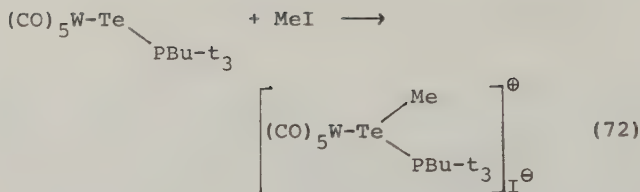
Ein anderes Beispiel ist die Umsetzung von Dialkyl-(p-tolyltelluro)phosphanen mit Methyljodid⁶⁰⁾:



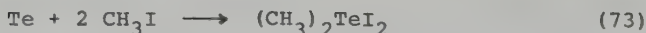
(R = i-C₃H₇, t-C₄H₉)

Wie die Gleichungen (70) und (71) zeigen tritt das gewünschte Tellurophosphoniumsalz jedoch nur als Zwischenstufe auf, und ein nucleophiler Angriff, der anschließend zu Redoxreaktionen führt, erfolgt am Tellur.

Auf der anderen Seite ist es gelungen, komplexstabilisiertes Telluro(tri-tert-butylphosphan) zu methylieren und so den Pentacarbonyl[tri(tert-butyl)(methyltelluro)phosphonium]wolfram(0) Komplex zu erhalten ⁶¹⁾:



Somit war nun die Frage, ob sich ähnlich wie in den oben genannten Beispielen auch das Tellurophosphinigsäureanhydrid gemäß den Gleichungen (66), (67) oder (68) alkylieren läßt, von Interesse. Der dazu in dieser Arbeit durchgeführte Versuch 39, in dem Methyliodid im 4fachen Überschuß eingesetzt worden ist, zeigt, daß sich bereits beim Zutropfen des Alkylierungsmittels rasch ein Tellurspiegel abscheidet. Allerdings setzt sich dann im weiteren Verlauf der Reaktion dieser Tellurspiegel offensichtlich weiter mit dem überschüssigen Methyliodid um (62,63,64):



Nachdem vom Niederschlag, der sich bei der Reaktion nach Versuch 39 gebildet hat, abdekantiert worden ist, zeigt das Massenspektrum als Signal höchsten m/e-Verhältnisses einen Peak bei m/e = 384, der aufgrund seines Isotopenmusters und Fragmentierung auf Tellurdiiodid hinweist; die relative Intensität beträgt 3,6 %. Es ist aber an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß es trotz vielfältiger Anstren-

gungen ^{65,66,67}) bisher noch nicht gelungen ist, Tellurdiiodid gezielt darzustellen. Auch Telluridfluorid konnte bisher noch nicht synthetisiert werden ⁶⁸). So entsteht z.B. bei der Reaktion von Fluor und Tellur(0) das Tellurhexafluorid sowie Ditellurdecafluorid als Nebenprodukt. Beim Erhitzen des Tellurhexafluorids mit elementarem Tellur läßt sich Tellurtetrafluorid erhalten ⁶⁹). Von den beiden bisher bekannten Tellurdihalogeniden, dem Telluridchlorid und dem Telluridbromid, weiß man, daß sie sowohl im festen Zustand als auch in Lösung leicht in elementares Tellur und dem entsprechenden Tellurtetrahalogenid disproportionieren ^{68,70,71,72,73}). Somit scheint es sich bei der oben erwähnten Signalgruppe eher um ein Fragment zu handeln, das möglicherweise aus dem nach Gleichung (73) gebildeten Dimethyltellurodiiodid durch Abspaltung zweier Methylgruppen entstanden ist.

Des weiteren sind im Massenspektrum (siehe Tabelle im experimentellen Teil) eine Reihe von Signalen hoher relativer Intensität zu erkennen, die eher auf Zersetzungsprodukte der im Versuch 39 eingesetzten Edukte schließen lassen, wie z.B. die Signalgruppe für I_2 (m/e 254, 30,0 %) oder MeI (m/e 142, 100 %).

Im ³¹P-NMR-Spektrum (siehe Tabelle im experimentellen Teil) sind drei Singulett-Signale zu erkennen,

die gegenüber dem Tellurobis(di-tert-butylphosphan) ausnahmslos zu höherem Feld verschoben sind.

Im Gegensatz dazu ist bei dem in Gleichung (69) angesprochenen Tellurophosphoniumionen, die Alkylreste an Phosphor gebunden enthalten, der Phosphor durch Methylierung der Tellurophosphorane - laut ^{31}P -Resonanz - deutlich entschirmt worden ⁵⁹⁾. Auf der anderen Seite rührt das Signal bei $\delta = 46,2$ ppm (siehe Tabelle im experimentellen Teil) wahrscheinlich von dem auch in Gleichung (71) entstandenen $\text{t-Bu}_2\text{Me}_2\text{P}^{\oplus}\text{I}^{\ominus}$ her ⁶⁰⁾. Somit ist auch hier ein weiterer Hinweis - der ja auch mit der experimentellen Beobachtung im Einklang steht - gegeben, daß es sich bei den hier gefundenen Signalen um tellurfreie Phosphorverbindungen handelt. Diese Vermutung wird weiterhin dadurch bekräftigt, daß bei keinem der drei Singulett-Satellitensignale, die auf eine Phosphor-Tellur-Kopplung hindeuten würden, zu finden sind. Auf jeden Fall läßt sich aufgrund des vorliegenden ^{31}P -NMR-Spektrums ein nach Gleichung (66) entstandenes Reaktionsprodukt ausschließen, da man in diesem Fall Phosphor-Phosphor-Kopplungen beobachten müßte.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum läßt nur zwei Signale erkennen, das eine bei $\delta = 26,4$ ppm, das andere bei $\delta = 27,3$ ppm. Wäre ein Tellurophosphoniumsalz nach Gleichung (66), (67) oder (68) entstanden, so sollte man erwarten,

daß die Signale der Ausgangsverbindung ($\delta_{C_\beta} = 31,5$ ppm, $\delta_{C_\alpha} = 34,4$ ppm) ⁴⁰⁾ jeweils zu tieferem anstatt zu höherem Feld verschoben sind.

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ zeigt als Hauptsignal ein Dublett bei $\delta = 1,00$ ppm. Der Linienabstand beträgt 14 Hz. Auch dieses scheint sowohl von der chemischen Verbindung als auch von der Größe der Kopplung eher nicht auf eine der gewünschten Verbindungen zu passen ⁵⁹⁾.

Es bleibt somit an dieser Stelle festzuhalten, daß alle bisher zur Verfügung stehenden Fakten und Daten auf einen durch Tellurausscheidung gekennzeichneten Zerfall des P-Te-P-Molekülumpfes hinweisen.

Daher war jetzt zu prüfen, ob sich - gegenüber dem Versuch 39 - bei Veränderung der Stöchiometrie zugunsten des Tellurophosphans ein anderer Reaktionsverlauf ergeben sollte. So ist in dem jetzt durchgeführten Versuch 40 das Molverhältnis 1:1 für die Edukte gewählt worden, außerdem wurde die Reaktions-temperatur um etwa 30°C abgesenkt.

Wie das Experiment zeigt, findet auch hier schon während des Zutropfens des Methyljodids zum Tellurophosphan eine Tellurausscheidung statt.

Nach Beendigung der Reaktion und Abtrennung vom ausgefallenen Tellur unterscheidet sich das jetzt auf-

genommene ³¹P-NMR-Spektrum deutlich von dem aus Versuch 39. Es besteht insgesamt aus 12 Signalen, wobei sich das intensivitätsstärkste bei $\delta = 135,0$ ppm findet. Dieses tritt als Singulett ohne Tellursatelliten auf. Es handelt sich bei diesem Signal wahrscheinlich um das Di-tert-butyl(iod)phosphan.

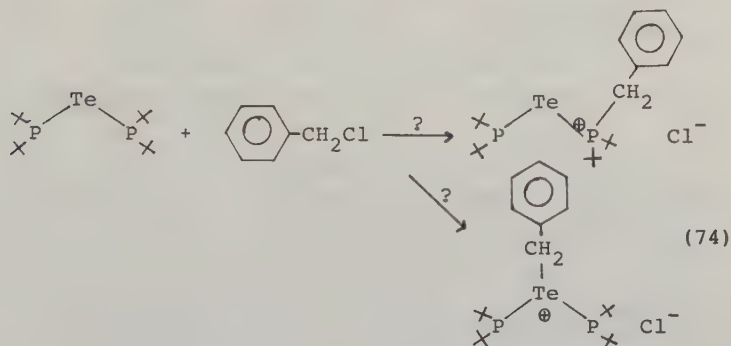
Das Signal zweitstärkster Intensität liegt bei $\delta = 60,8$ ppm. Auch dieses ist ein Singulett ohne Satelliten und weist stark auf das Tri-tert-butylphosphan, für dessen chemische Verschiebung in der Literatur ^{73,74,75)} Werte zwischen $\delta = 61,1$ ppm und $\delta = 63,0$ ppm angegeben werden, hin.

So deutet auch hier alles darauf hin, daß bei der Reaktion von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit Methyliodid zunächst die P-Te-P-Einheit zerstört wird und elementares Tellur ausfällt. Im weiteren Verlauf der Reaktion entsteht dann ein recht unübersichtliches Produktgemisch.

3.5.4 Reaktion mit Benzylchlorid

Wie eben beschrieben worden ist, führten bisher die Versuche zur Darstellung eines Tellurophosphoniumiodids durch Reaktion von Methyliodid und Tellurobis(di-tert-butylphosphan) nicht zum gewünschten Resultat. So war von daher zu prüfen, ob möglicherweise bei Verwendung eines weniger reaktiven Eduktes nun ein Tellurophosphoniumhalogenid zu synthetisie-

ren ist. Dazu ist Benzylchlorid gewählt worden, und es sollte festgestellt werden, ob etwa eine Reaktion nach folgender Gleichung (74) ablaufen würde:



Der dazu durchgeführte Versuch 41, in dem die Edukte etwa im Verhältnis 1:1 eingesetzt worden sind, zeigt nun auch, daß im Unterschied zu den Versuchen 39 und 40 jetzt bei Raumtemperatur noch gar keine Reaktion stattfindet.

Erhitzt man auf 50°C, so tritt eine Reaktion ein. Dabei fällt allerdings wieder elementares Tellur aus.

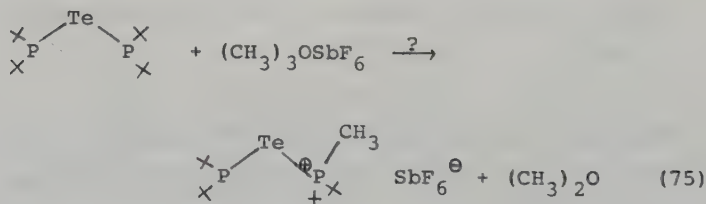
Das ¹H-NMR-Spektrum des so entstandenen Produktgemisches zeigt ein linienreiches Multiplett bei $\delta = 1,1 - 1,6$ ppm.

Im ³¹P-NMR-Spektrum finden sich Singulett-Signale bei $\delta = 61,1$ ppm und $\delta = 63,9$ ppm. Von diesen beiden Signalen ist das erstere schon aus der zuvor geführten Diskussion des Versuchs 40 bekannt und

möglicherweise dem Tri-tert-butylphosphan zuzuordnen. Keines der beiden Signale ist von Satelliten flankiert, die auf eine ^{125}Te - ^{31}P -Kopplung schließen lassen könnten.

3.5.5 Umsetzung mit Trimethyloxonium-hexafluoroantimonat

Ein weiterer Versuch zur Darstellung eines Tellurophosphoniumsalzes wurde unternommen, indem man Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit Trimethyloxonium-hexafluoroantimonat zur Reaktion brachte. Es sollte somit überprüft werden, ob eine Umsetzung etwa nach folgender Reaktionsgleichung (75) durchzuführen ist:



Wie nun das Experiment (Versuch 42) zeigt, tritt bei der Umsetzung der Edukte im Molverhältnis 1:1 bereits nach kurzer Zeit starke Tellurausscheidung ein, so daß die Reaktion schon nach 15 min abgebrochen worden ist.

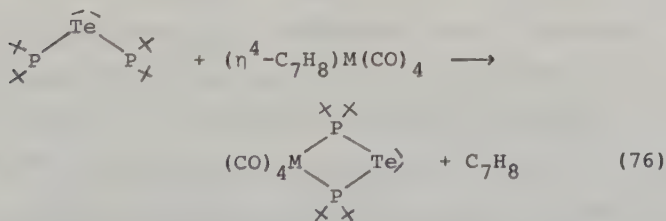
Das ^{31}P -NMR-Spektrum des so erhaltenen Reaktionsgemisches zeigt insgesamt drei Singulett-Signale. Bei keinem von diesen Signalen sind Satellitenbanden,

die auf eine Phosphor-Tellur-Kopplung schließen lassen könnten, zu erkennen.

3.6.0 Versuche zur Koordination von Tellurodi- phosphanen an Tetracarbonylmetall(VIA)- Acceptoren

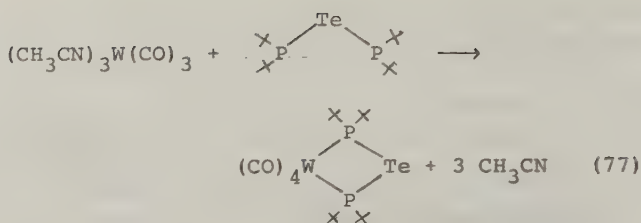
3.6.1 Tetracarbonyl[tellurobis(di-tert-butyl- phosphan)]chrom(0), molybdän(0), wolfram(0)

Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß Tellurobis-(di-tert-butylphosphan) als Chelatligand an Metall-acceptoren aus der VI. Nebengruppe des Periodensystems stabilisiert werden kann ^{40, 76, 77}). Die folgende Gleichung (76) gibt das Reaktionsschema wieder:



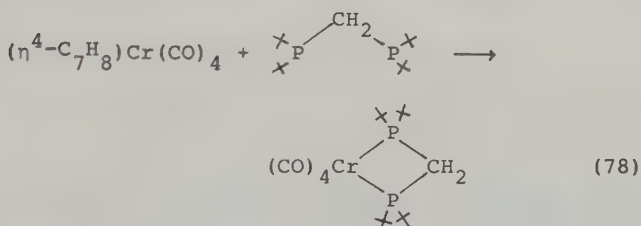
M = Cr, Mo

Im Falle des Wolframs gelang die Koordination nicht über den entsprechenden Tetracarbonyl(norbornadien)-wolfram(0)-Komplex, es wurde hier fac-Tris(acetonitril)tricarbonylwolfram(0) zur Synthese mit Erfolg eingesetzt:



Dabei zeigten sich beim Vergleich zwischen dem Ligan-
den und den hier genannten Komplexen in der ^{31}P -
Resonanz überraschenderweise Hochfeldverschiebungen.
So betragen die chemischen Verschiebungswerte für
den Chelatliganden $\delta = 85,8$ ppm, die für die Chrom-,
Molybdän- und Wolframkomplexe $\delta = 32,3, 26,1, -0,2$
ppm, so daß Hochfeldkoordinationsverschiebungen von
etwa 54, 60 und 86 ppm resultieren. Das ist inso-
fern bemerkenswert, da man sonst größtenteils z.B.
bei der Koordination einzähniger Organotellurenyl-
phosphane über Phosphor an Pentacarbonylchrom, wie
z.B. in $\text{CH}_3\text{TeP}(\text{CF}_3)_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ ⁷⁸⁾ oder an Tricarbonyl-
nickel, wie z.B. in $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{TeP}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{Ni}(\text{CO})_3$ ^{76, 79)},
Tieffeldkoordinationsverschiebungen beobachtet. In
den eben genannten Beispielen betragen sie etwa
56 ppm bzw. 14 ppm. Es muß allerdings erwähnt wer-
den, daß auch schon wenige Beispiele bekannt gewor-
den sind, bei denen ebenfalls Hochfeldkoordinations-
verschiebungen auftreten. So beispielsweise beim
 $\text{Me}_2(\text{MeSe})\text{PW}(\text{CO})_5$ -Komplex, der gegenüber dem freien
Liganden um 17 ppm zu hohem Feld verschoben ist ^{13, 80)}.

Aber nicht nur für einzähnige über Phosphor koordinierte Tellurophosphanliganden findet sich das Phänomen der Tieffeldkoordinationsverschiebung, auch für den Tetracarbonyl[methylenbis(di-tert-butylphosphan)]chrom(0)-Komplex ⁷⁷⁾, der nach Gleichung (78) erhalten werden kann, ist eine solche Tieffeldkoordinationsverschiebung zu verzeichnen:



Die Verschiebung des Komplexes in der ³¹P-Resonanz beträgt dabei $\delta = 58,1$ ppm, die des Liganden $\delta = 21,7$ ppm ⁸¹⁾, so daß ein Tieffeldshift von etwa 36 ppm resultiert.

Schaut man sich dagegen die ¹²⁵Te-NMR-Spektren an ⁴⁰⁾, so liegt der Verschiebungswert des freien Chelatliganden bei $\delta = -334$ ppm gegenüber Ditolylditellurid. Die Resonanzen der Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Komplexe hingegen liegen bei $\delta = 494, 412, 393$ ppm, so daß jetzt Tieffeldkoordinationsverschiebungen von 828, 746 und 727 ppm zu beobachten sind.

Diese zu beobachtenden Hochfeldverschiebungen in der ^{31}P - sowie Tieffeldverschiebungen in der ^{125}Te -Resonanz warfen nun die Frage auf, ob die Koordinationsweise des Tellurobis(di-tert-butylphosphan)-chelatligenanden mit der formulierten Zweizähnigkeit in den Gleichungen (76) und (77) richtig beschrieben ist, oder ob z.B. eine signifikante Wechselwirkung im MP_2Te -Vierring in die Betrachtung mit einbezogen werden sollte.

Klarheit in bezug auf diese Fragestellung erbrachte die Röntgenstrukturanalyse von Tetracarbonyl[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]chrom(0) (77).

Die Abbildung 7 zeigt die Molekülstruktur des Chelatkomplexes, die Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht eingezeichnet.

Es wird deutlich, daß Tellurobis(di-tert-butylphosphan) im Komplex als über die Phosphoratome koordinierender zweizähniger Chelatligand fungiert. Der Vierring $\text{Cr}(\mu\text{-P})_2\text{Te}$ ist planar und läßt sich als Raute beschreiben, da sowohl P-Te- und P-Cr-Abstände (249 ± 1 pm) als auch P-Te-P- und P-Cr-P-Winkel ($81,4/81,0^\circ$) sich erstaunlich gleichen.

Der kleine Bindungswinkel am Tellur läßt somit für die oben in Betracht gezogenen bindenden transannularen Cr-Te-Wechselwirkungen keinen Raum.

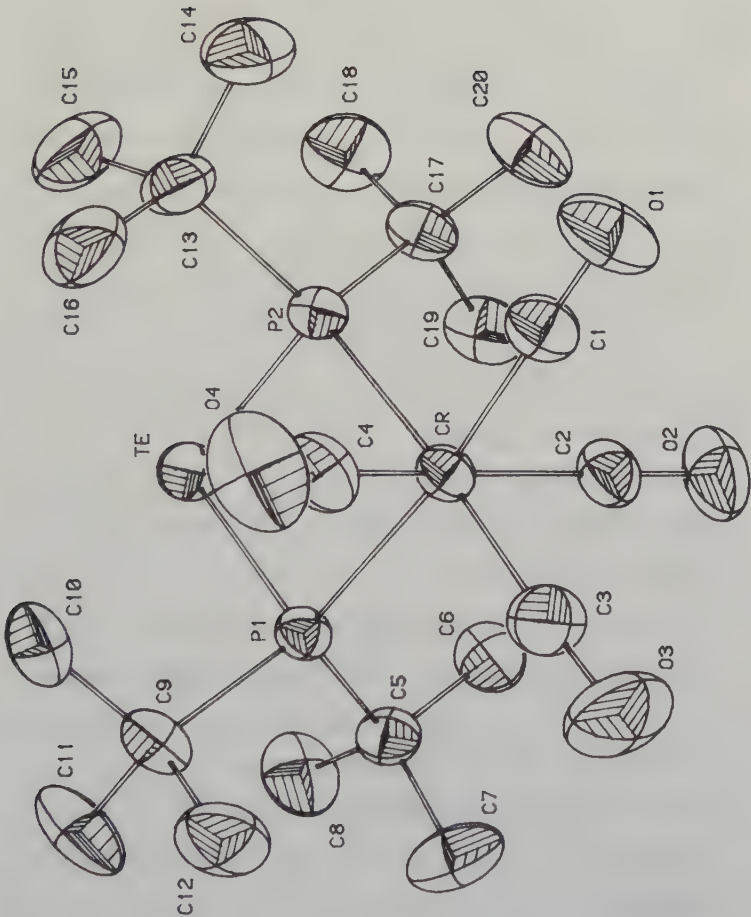


Abb. 7: Molekülstruktur von Tetracarbonyl[telluro-
bis(di-tert-butylphosphan)]chrom(0)

Die verhältnismäßig langen P-Cr-Abstände sind dabei wohl als Folge einer sterischen Abstoßung zwischen tert-Butylgruppen an den Phosphoratomen und den CO-Gruppen senkrecht zur Ebene der Raute anzusehen. Die tert-Butylgruppen sind um einige Grade von der $(\text{CO})_4\text{-Cr}$ -Einheit weg in Richtung auf das Telluratom hinorientiert, die beiden zueinander trans-ständigen CO-Gruppen werden aus der ideal linearen Anordnung stark herausgedrängt ($\angle \text{C}(2)\text{CrC}(4) 158^\circ$; $\text{CrC}(2)\text{O}(2) 167,5^\circ$); die CO-Gruppen in der Rautenebene sind von dieser Verzerrung nicht betroffen ($\angle \text{C}(1)\text{CrC}(3) 93^\circ$).

Tellurobis(di-tert-butylphosphan) erweist sich somit als sterisch sehr anspruchsvoller Ligand, der wegen der "Weichheit" des Winkels am Tellur ideale Voraussetzungen für die Bildung von Vierring-Chelaten bieten sollte.

Diese "Weichheit" des Winkels am Tellur ist in etwa auch den Konstanten der $^{125}\text{Te}^{31}\text{P}$ -Kopplung aus den ^{125}Te - und ^{31}P -NMR-Spektren zu entnehmen. So beträgt die Kopplung $J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te}) \pm 451 \text{ Hz}$. In den Chrom-, Molybdän- und Wolframkomplexen werden hingegen Werten von $J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te}) = \pm 324 \text{ Hz}$, $\pm 342 \text{ Hz}$ und $\pm 327 \text{ Hz}$ gefunden.

Die Beträge dieser Kopplung sind also in den Komplexen deutlich kleiner als im freien Chelatliganden, was auf die Verkleinerung des Winkels P-Te-P

zurückgeführt werden kann; ein direkter Vergleich ist aber nur beschränkt zulässig, da außer der Kopplung $^1J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te})$ noch Beiträge aus dem längeren "Kopplungsweg" $^3J(^{31}\text{PM}^{31}\text{P}^{125}\text{Te})$ denkbar sind. So wurde bei dem Vierring $(t\text{-BuP})_3\text{Te}$ für die entsprechende Te-P-Kopplung ein ungewöhnlich kleiner Betrag von 10,7 Hz ermittelt ⁴¹⁾.

Ausgehend von dem bisher Gesagten, erschien nun die Frage von Interesse, was für Effekte z.B. in der ^{31}P - oder ^{125}Te -Resonanz festzustellen seien, wenn man von den sehr sperrigen tert-Butylresten am Phosphor zu den etwas weniger sperrigen Isopropylresten übergeht.

So wäre es möglicherweise denkbar, daß durch Einsatz dieses weniger sperrigen Restes die zueinander transständigen CO-Gruppen gegenüber dem in der Abbildung 7 gezeigten nun nicht mehr so stark aus der ideal linearen Anordnung herausgedrängt werden und daß als Folge dieser verminderten sterischen Abstoßung zwischen den organischen Resten am Phosphor und den transständigen CO-Gruppen auch kürzere P-Cr-Abstände resultieren könnten.

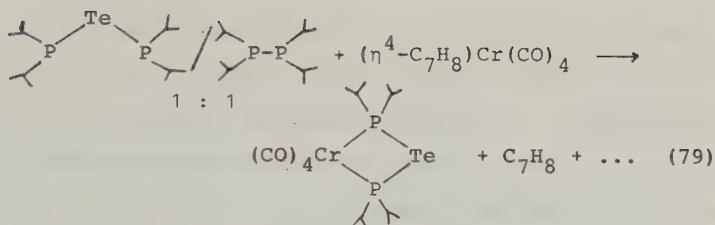
Die Konsequenzen, die hieraus in den spektroskopischen Daten zu verzeichnen sind, sollen im folgenden erörtert werden.

3.6.2 Darstellung und Eigenschaften von Tetracarbonyl[tellurobis(di-isopropylphosphan)]-chrom(0)

Wie bereits unter 3.1.2 ausgeführt worden ist, läßt sich der Tellurobis(di-isopropylphosphan)-Chelatligand laut Gleichung (35) und (36) nur in Form von Gleichgewichtsgemischen mit dem entsprechenden Diphosphan erhalten.

So wurde hier Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) zu eben diesem Gleichgewichtsgemisch gegeben und 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Dieses "Scrambling" ist zugleich als ein guter Test anzusehen, inwiefern der Tellurophosphanchelatligand dem einfachen Diphosphan in bezug auf die Bildung von Vier- bzw. Dreiringchelatkomenplexen bevorzugt sein sollte. Dabei ist natürlich, insbesondere bei dem Diphosphan, die Koordinationsweise als einzähniger Ligand auch nicht außer Acht zu lassen. Nach allem was jedoch bisher aus der Molekülstruktur von Tetracarbonyl[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]chrom(0) bekannt ist, sollte Tellurobis(di-isopropylphosphan) schon ein idealer Ligand zur Bildung von Vierring-Chelaten sein.

Wie nun das nach Gleichung (79) durchgeführte Experiment zeigt (Versuch 43),



gelingt die Synthese des gewünschten Vierring-Chelatkomplexes nach diesem Reaktionsschema, und zwar scheint diese Reaktion unter noch milderen Bedingungen abzulaufen als es bei der Darstellung des entsprechenden Chelatkomplexes mit den tert-Butylresten am Phosphor der Fall ist ^{40,76,77}). Möglicherweise ist dies eine direkte Folge der geringeren Sperrigkeit der Isopropylgruppen am Phosphor.

Dabei scheint die Isolierung des nach Gleichung (79) entstandenen gewünschten Produktes aus dem dort vorliegenden Reaktionsgemisch zunächst nur schwer möglich zu sein, da das ³¹P-NMR-Spektrum des Rohproduktes eine Vielzahl von Signalen aufweist, es besteht aus nicht weniger als 79 (!) Linien. Aus dieser Linienvielfalt ragt jedoch das Signal des gewünschten Komplexes als bei weitem intensitätsstärkster Peak heraus. Dennoch gelang es durch zweimalige Kristallisation bei 5°C aus Ether/Pentan, Tetracarbonyl[tellurobis(di-isopropylphosphan)]chrom(0) in befriedigender Ausbeute (53 %) zu erhalten.

Dieses in Form tief-roter Kristalle vorliegende Produkt hat einen Schmelzpunkt von 143°C, jedoch setzt langsame Zersetzung bereits ab 128°C ein. Es ist gut löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern, aber nur mäßig löslich in Pentan.

Das ^1H -NMR-Spektrum ist hier vom $(\text{AM}_6\text{X})_2$ -Typ. Unter Berücksichtigung der Diastereotopie ⁵⁵⁾ der Methylgruppen liegt ein $(\text{AM}_3\text{N}_3\text{X})_2$ -Spinsystem vor. Die Methylgruppen zeigen hier ein Multiplett bei $\delta = 0,8 - 1,4$ ppm, die Methinprotonen ein Multiplett bei $\delta = 1,9 - 2,3$ ppm. Das Integralverhältnis von Methyl- zu Methinprotonen entspricht dem berechneten von 6:1.

Vergleicht man einmal diese Verschiebungswerte mit denen des freien Liganden (siehe unter 3.4.1), so fällt auf, daß eine Tieffeldkoordinationsverschiebung von 0,2 - 0,3 ppm stattgefunden hat.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 9,0$ ppm ein Singulett-Signal. Dieses ist flankiert von Tellur-Satelliten, die eine Kopplungskonstante von $J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te}) = \pm 244$ Hz aufweisen.

Stellt man einmal den hier gefundenen Verschiebungswert von $\delta = 9,0$ ppm auf dem des freien Liganden, der bei $\delta = 53,8$ ppm liegt, gegenüber, so findet auch - wie bei den entsprechenden Verbindungen mit den tert-Butylresten am Phosphor - jetzt eine Hochfeldkoordinations-

verschiebung statt. Sie beträgt etwa 45 ppm und erreicht somit nicht ganz den Wert von 54 ppm, der als Hochfeldkkordinationsverschiebung im Falle der tert-Butylreste am Phosphor (siehe unter 3.6.1) gefunden worden ist. - Schaut man sich die Kopplungskonstanten im freien Liganden und im Komplex an, so ist jetzt eine Verkleinerung von 176 Hz, was mit der Verkleinerung des Winkels am Phosphor im Komplex einhergeht, zu verzeichnen. Unter 3.6.1. ist die entsprechende Differenz um etwa 50 Hz geringer und beträgt dort 127 Hz.

Diese Effekte ständen mit einer Verkleinerung der Winkel am Phosphor und/oder Tellur beim Übergang vom unter 3.6.1 beschriebenen Chromkomplex zum hier dargestellten Komplex im Einklang, obgleich - wie schon erwähnt - ein direkter Vergleich zwischen Ligand und Komplex immer nur beschränkt zulässig ist, da außer der Kopplung $^1J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te})$ noch Beiträge aus dem "längeren" Kopplungsweg $^3J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te})$ denkbar sind.

Sollte nun tatsächlich eine Verkleinerung des MPTe-Winkels zu beobachten sein, so ergebe sich - betrachtet man lediglich die Geometrie der Raute - von daher auch eine Annäherung der organischen Reste am Phosphor in Richtung der transständigen CO-Gruppen. Dieses ist aber jetzt leichter möglich, da die Isopropylreste weniger sperrig als die tert-Butylreste sein sollten.

So wird aus dieser Diskussion klar, daß letztlich für eine genauere Interpretation der spektroskopischen Daten eine Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung unerlässlich wäre.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist die Zuordnung der Signale nicht mehr nach einer Näherung 1. Ordnung möglich, da es sich hierbei für die α -C-Atome um den X-Teil eines AA'X-Spinsystems, für die β -C-Atome um ein AA'X bzw. bei Diastereotopie um zwei AA'X-Spinsysteme handelt.

Das Spektrum zeigt zum einen ein pseudo-Dublett bei $\delta = 20,5$ ppm, das von den β -C-Atomen herrührt.

Die Kopplung ist mit $N = \pm 33,4$ Hz anzugeben. Andererseits findet sich das Signal der α -C-Atome als scheinbares Triplet bei $\delta = 30,9$ ppm. Hier hat N einen Wert von nur $\pm 6,5$ Hz.

Vergleicht man einmal die Werte für die chemische Verschiebung, so ist festzustellen, daß gegenüber dem freien Liganden für die C_α -Atome ein Tieffeldshift von $4,7$ ppm, für die C_β -Atome hingegen ein Hochfeldshift von etwa $2,2$ ppm zu beobachten ist. Derselbe Trend ist übrigens auch zu beobachten, wenn die Isopropylreste durch tert-Butylgruppen ersetzt werden (40,77).

Zusätzlich zu den bisher erwähnten Signalen, die von den Isopropylgruppen am Phosphor herrühren, sollte man auch Peaks für die Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen etwa im Bereich um $\delta \approx +200$ ppm erwarten. Trotz Verwendung konzentrierter Lösungen konnten dort jedoch keine Signale gefunden werden.

Im ^{125}Te -NMR-Spektrum findet sich das zu erwartende Triplett-Signal bei $\delta = 803$ ppm. Stellt man diesem Wert die ^{125}Te -Verschiebung des freien Chelatliganden, die -716 ppm beträgt, gegenüber, so ist ersichtlich, daß der hier vorliegende Chromkomplex in erstaunlichem Maße entschirmt wird; die Tieffeldkoordinationsverschiebung erreicht einen Wert von 1519 ppm. Ein solch ausgeprägter Effekt ist bei keiner der in dieser Arbeit diskutierten Koordinationsverschiebungen zu beobachten. Bei dem unter 3.6.1 besprochenen Chromkomplex, der im Unterschied zur hier vorliegenden Verbindung tert-Butylrest am Phosphor gebunden enthält, beträgt die Koordinationsverschiebung nur 828 ppm zu tieferem Feld.

Die Kopplungskonstante $J(^{125}\text{Te}^{31}\text{P})$ hat einen Betrag von 243 Hz. Sie steht somit in guter Übereinstimmung zu dem Wert von 244 Hz, der aus der ^{31}P -Resonanz erhalten wurde.

Einen sicheren Hinweis auf die Existenz von Carbonylgruppen findet sich im IR-Spektrum. Die IR-Spektren im CO-Valenzschwingungsbereich sind für Metall-

carbonylkomplexe eines der leistungsfähigen Instrumente zur Strukturermittlung ⁸²⁾.

Für Metallcarbonylkomplexe des Typs $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ mit der Symmetrie C_{2v} sagt die Gruppentheorie vier IR-aktive Banden der Rassen A_1 , A_2 , B_1 und B_2 voraus ⁸³⁾.

In der Abbildung 8 seien die demnach zu erwartenden CO-Valenzschwingungen einmal dargestellt:

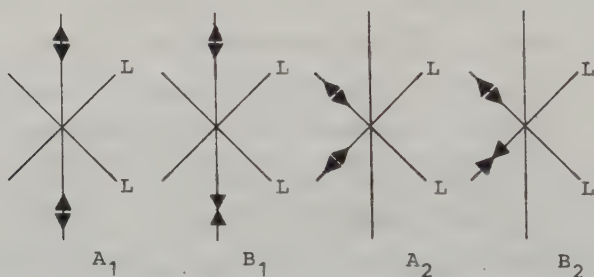


Abb. 8

Dabei ist die A_1 -Bande die Bande höchster Wellenzahl, während sonst schwer vorherzusagen ist, ob die B_1 - oder die A_2 -Bande bei höherer Wellenzahl erscheint. Auf jeden Fall sollte die Wellenzahl der A_2 -Bande größer sein als die der B_2 -Bande.

Sieht man sich nun das IR-Spektrum des hier vorliegenden Chelatkomplexes, das in Nujol aufgenommen wurde, an, so findet man auch - wie vorhergesagt - die vier zu erwartenden Banden bei 2000(sst),

1920(sst), 1890(sst) und 1860(Sch) cm^{-1} . Vergleicht man diese Bandenlage mit den Wellenzahlen von Tetracarbonyl[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]-chrom(0) ^{40,76,77)} so ist festzustellen, daß dort die Wellenzahlen um durchschnittlich etwa 10 cm^{-1} bathochrom verschoben sind.

Im Massenspektrum entspricht die Signalgruppe mit den höchsten Massenzahlen dem Molekülion. Der Molekülionenpeak M^+ , der auf das ^{52}Cr - und auf das ^{130}Te -Isotop bezogen ist, erscheint bei m/e 528, die relative Intensität beträgt 18,6 %. Insgesamt ergibt sich ein Isotopenmuster, das im Einklang mit dem vorausberechneten, welches in der Abbildung 9 dargestellt ist, steht.

Die Fragmentierung erfolgt zunächst unter Abspaltung einer CO-Gruppe (m/e 500, 4,3 %). Eine Signalgruppe, die auf die Abspaltung zweier CO-Gruppen hinweist, ist dann nicht auszumachen. Als nächstes findet sich eine Signalgruppe (m/e 444, 29,9 %), die auf die Abspaltung dreier CO-Gruppen hindeutet, jedoch würde die Abspaltung zweier Isopropylgruppen zum selben m/e -Verhältnis führen.

Im folgenden hat es den Anschein, als täten sich zwei Zerfallswege auf. Ein Hinweis dafür bietet das Isotopenmuster, bei dem der laut Abbildung 9 zweitintensivste Peak nun zum intensitätsstärksten Sig-

nal geworden ist. Das ist beim Signal (m/e 414, 100 %) der Fall. Hier sind zwei Isopropylgruppen sowie eine CO-Gruppe abgespalten, während der Peak bei (m/e 416, 98,3 %) auf die Abspaltung von vier CO-Gruppen hindeutet. Einen vollständigen Überblick gibt die Tabelle im experimentellen Teil.

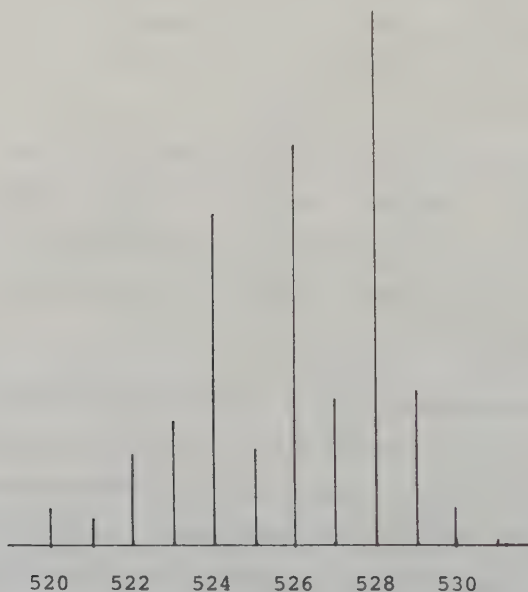
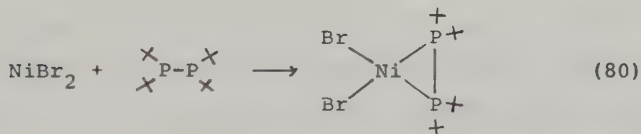


Abb. 9: Berechnetes Isotopenmuster für $C_{16}H_{28}Cr_1O_4P_2Te_1$

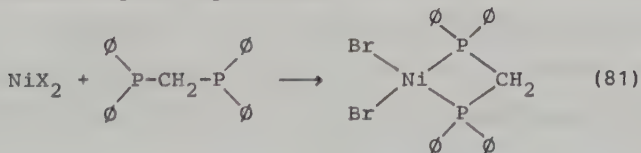
3.7.0 Versuche zur Darstellung von Nickelkomplexen

3.7.1 Umsetzung von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit Nickeldibromid

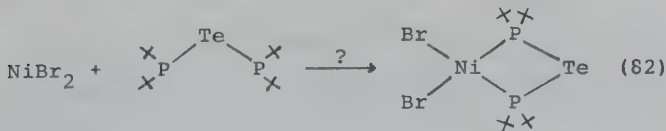
Es konnte bereits gezeigt werden ⁴³⁾, daß sich wasserfreies Nickeldibromid mit Tetra(tert-butyl)di-phosphan umsetzt. Dabei wurde nach folgender Gleichung (80) der entsprechende Dreiringchelatkomplex postuliert:



Auch Vierringchelatkomplexe sind ausgehend von Nickel-dihalogenuid synthetisiert worden. Als Beispiel möge die Umsetzung mit dpm dienen ^{84,85)}:



Um zu prüfen, ob sich auch ein NiPTeP-Vierringchelatkomples darstellen läßt, wurde wasserfreies Nickeldibromid mit Tellurobis(di-tert-butylphosphan) umgesetzt (Versuch 44):



Wie das Experiment zeigt, scheidet sich bereits während der Reaktion elementares Tellur ab.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemisches zeigt nur ein breites unaufgelöstes Signal bei $\delta = 0,9 - 2,0$ ppm. Auch im ^{31}P -NMR-Spektrum findet sich nur ein breites, unaufgelöstes Signal bei $\delta = 80 - 110$ ppm.

Im Massenspektrum erhält man keinen Hinweis auf die gewünschte Verbindung, dessen Molpeak bei m/e 638 zu finden wäre. Tatsächlich liegt aber das Signal höchsten m/e -Verhältnisses hier bei 242, das vom $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{Br}$ herrührt.

3.7.2 Umsetzung von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit Nickeldichloridhexahydrat

Ein weiterer Versuch zur Darstellung eines NiP_2TeP -Vierringes wurde in Analogie zu 3.7.1 getestet, indem jetzt als Edukt Nickeldichloridhexahydrat eingesetzt worden ist.

Wie auch hier das Experiment zeigt (Versuch 45), fällt bereits während der Reaktion Tellur und/oder Nickel aus.

Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen breite, unaufgelöste Signale, im Massenspektrum findet sich das Signal höchsten m/e -Verhältnisses bei 181,183 (19%), das auf $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PHCl}^+$ hindeutet. Weitere Einzelheiten sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

3.7.3 Umsetzung von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit Dimethoxyethannickeldichlorid

Auch die Umsetzung des Liganden mit Dimethoxyethannickeldichlorid (Versuch 46) führt hier zur Tellur- und/oder Nickelausscheidung.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein breites, ungelöstes Signal bei $\delta = 1,2 - 2,2$ ppm.

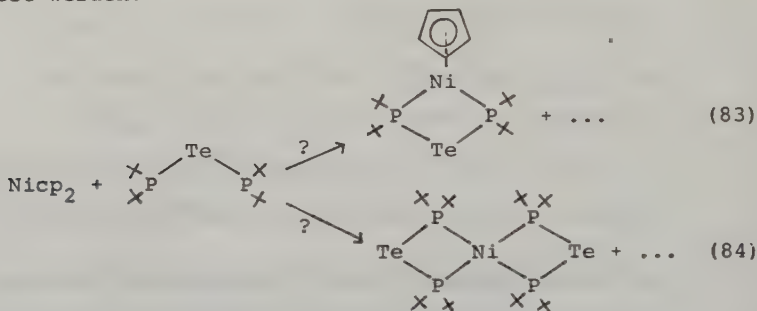
Im ³¹P-NMR-Spektrum finden sich eine Reihe von Peaks, von denen der intensivitätsstärkste bei $\delta = 146,2$ ppm liegt. Er rührt vom Di-tert-butyl(chlor)phosphan her und belegt den Zerfall des Liganden.

Das Signal, das auf dieses Chlorphosphan hindeutet, findet sich auch im Massenspektrum bei m/e 180 (48 %). Zum anderen zeigt es noch den unverbrauchten Liganden bei m/e 420 (6,7 %), der auch in seiner oxidierten Form bei m/e 436 (4,8 %) erscheint. Höhere m/e-Verhältnisse sind nicht zu finden.

Es bleibt an dieser Stelle somit festzuhalten, daß - wie die Versuche 44 - 46 zeigen - die Umsetzung von Nickel(II)halogeniden mit Tellurobis(di-tert-butylphosphan) jeweils zur Zerstörung der P-Te-P-Einheit und zur Ausbildung von halogenierten Monophosphanen führt.

3.7.4 Umsetzung von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit Nickelocen

Eine weitere Möglichkeit zu Vierring-Chelatkomplexen des Nickels zu gelangen, sollte - wie in den Gleichungen (83) und (84) wiedergegeben - durch die Reaktion von Nickelocen mit dem Chelatliganden getestet werden:



In der Reaktion (83) würde das Nickelatom dann von einem 20e-Komplex mit der formalen Oxidationsstufe +II in einen 19e-Komplex mit der formalen Oxidationsstufe +I übergehen, während laut Gleichung (84) ein 18e-Komplex des Nickel(0) entstünde.

Wie das Experiment (Versuch 47) zeigt, findet eine Reaktion statt. Bei verschiedenen stöchiometrischen Ansätzen (47a, b, c, d) und bei Reaktionszeiten von 2 - 3 d sowie Temperaturen von 60° - 70°C wird diese schon rein optisch durch eine Farbänderung von grün nach dunkelrot sichtbar. Jedoch verläuft - wie im folgenden zu zeigen ist - diese Reaktion nicht selektiv, es entstehen eine ganze Reihe von Produkten.

Nach Beendigung der Reaktion lassen sich zunächst nach Abziehen des Lösungsmittels leichtflüchtige Monophosphane heraussublimieren.

Der Sublimationsrückstand zeigt in den ^{31}P -NMR-Spektren etwa 11 - 13 Signale. Dabei liegt das intensivste Signal in Versuch 47a, bei dem das Molverhältnis Nickelocen:Tellurophosphan genau 1:1 beträgt, bei $\delta = 61,3$ ppm. Hierbei könnte es sich möglicherweise um Tri-tert-butylphosphan (siehe unter 3.5.3) handeln.

Verändert sich dieses Molverhältnis nach 1:1,12 (Versuch 47b) oder 1:1,48 (Versuch 47c), so liegt das Signal größter Intensität in beiden Fällen bei $\delta = 115,4$, jedoch konnten hierzu keine Tellur-Satellitenbanden ausgemacht werden.

In den Massenspektren der Sublimationsrückstände an den Versuchen 47a, b, c läßt sich jeweils die Signalgruppe mit dem höchsten m/e-Verhältnis bei 398 finden. Dabei stimmen das gefundene Isotopenmuster und auch die Massenzahlen mit dem für ein 18e -Komplex der in der Abbildung 10 angegebenen Konstitution und Zusammensetzung gut überein. Die Abbildung 10 zeigt außerdem das vorausberechnete Isotopenmuster für diesen Komplex.

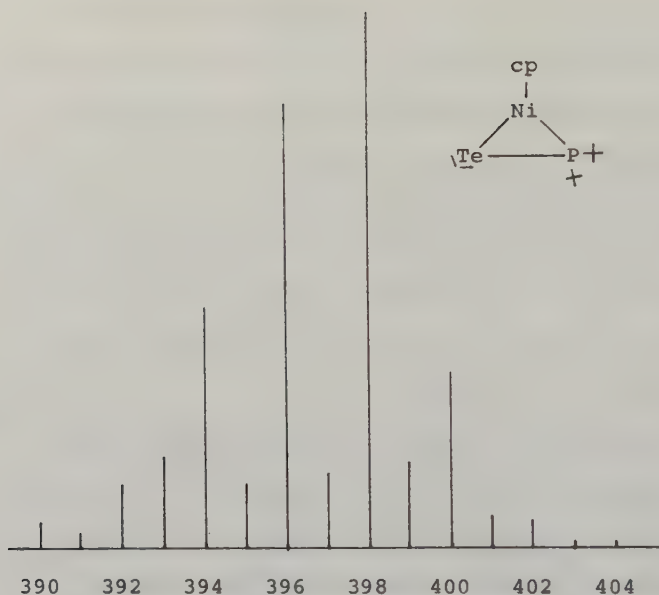


Abb. 10: Berechnetes Isotopenmuster für $C_{13}H_{23}Ni_1P_1Te_1$

Die Fragmentierung dieses Dreiringchelatkomplexes (m/e 398, 19,7 %) verläuft zunächst über die Abspaltung zweier Isobutengruppen (m/e 342, 9,1 %) und (m/e 286, 40,9 %).

Schließlich wird noch der Cyclopentadienylrest abgespalten, und es erscheint der NiPTe-Dreiring bei (m/e 219, 17,1 %).

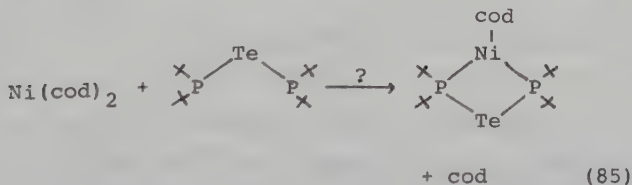
Die 1H -NMR-Spektren der Versuche 47a, b, c zeigen jeweils ein Dublett bei $\delta = 0,5$ ppm mit $N = \pm 16$ Hz sowie ein Singulett bei $\delta = 4,5$ ppm. Jedoch stimmt

das Integralverhältnis der tert-Butylprotonen zu den cp-Protonen, das bei 3,6:1 liegen sollte, bei weitem nicht mit dem gemessenen überein; es beträgt etwa 9,5:1. Allerdings hat das hier gefundene Dublett einen breiten Untergrund, so daß sich hierunter mehrere Verbindungen verbergen können.

Eine Trennung des Stoffgemisches durch Kristallisation gelang bisher nicht. Ebenfalls schlugen alle Versuche der chromatographischen Trennung fehl. Auch die Sublimation über einen längeren Zeitraum (Versuch 47d) bei Temperaturen bis zu 60°C lieferte nicht den gewünschten Dreiring.

3.7.5 Umsetzung von Tellurobis(di-tert-butylphosphan mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)

Ein weiteren möglichen Weg zur Darstellung von Nickelchelaten sollte in der Umsetzung des 18e-Komplexes Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) mit dem Chelatliganden bestehen:



Eine Reaktion nach obiger Gleichung (85) (Versuch 48) fand jedoch nicht statt; die spektroskopischen Daten deuten nur auf die Ausgangsverbindungen hin.

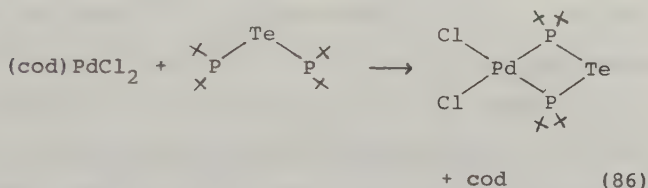
3.8.0 Umsetzung von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit Ferrocen

Um zu überprüfen, ob auch Ferrocen als stabiler $18e^-$ -Komplex eine der unter 3.7.4 beschriebenen ähnlichen Reaktionen eingeht, wurde der Ligand einmal mit dieser Verbindung umgesetzt (Versuch 49). Hier findet jedoch auch bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten keine Reaktion statt. Die spektroskopischen Befunde deuten nur auf die Ausgangsverbindungen hin.

3.9.0 Darstellung von Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]palladium(II)

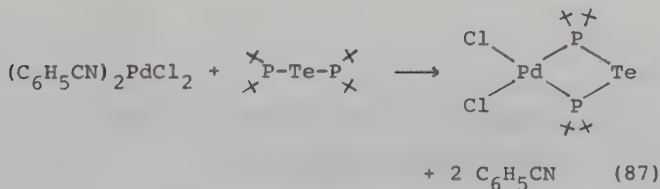
Wie in dieser Arbeit schon gezeigt werden konnte, bildet Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit Tetracarbonylmetall(VI A)-Acceptoren Vierringchelatkomplexe. Dabei ist Tellur nicht mit in die Koordinationssphäre der Zentralatome einbezogen, und auch Versuche zur Synthese von 16-Elektronenkomplexen wie $[W(CO)_3(t-Bu_2P)_2Te]$ schlugen bisher fehl^{40,77)}. Da von den Schwermetallen der VIII. Nebengruppe wie Ru, Pd, Pt eine größere Anzahl beständige Komplexe mit $M \leftarrow TeR_2$ -Koordination bekannt ist⁸⁶⁾, wird hier nun ein Acceptor verwendet, der zur Ausbildung von 16-Elektronenkomplexen neigt, aber auch die Aufweitung der Koordinationssphäre durch Einbeziehungen von Metall(VIII A)-Tellur-Wechselwirkungen gestatten könnte.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese wurde zunächst Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II) gewählt, das in einer heterogenen Reaktion (Versuch 50) mit dem Chelatliganden unter Verdrängung von 1,5-Cyclooctadien den gewünschten Komplex ergibt:



Obwohl es sich hierbei um eine heterogene Reaktion handelt, verläuft sie mit einer Reaktionszeit von 4 h bei Raumtemperatur unter recht milden Bedingungen ab.

Dieser Vierringchelatkomplex ist jedoch auch noch auf andere Art und Weise zu erhalten. Setzt man nämlich den Tellurophosphanliganden mit Bis(benzonitril)dichloropalladium(II) im Molverhältnis 1:1 um, so entsteht ebenfalls in einer heterogenen Reaktion bei Raumtemperatur das gewünschte Produkt (Versuch 51a):

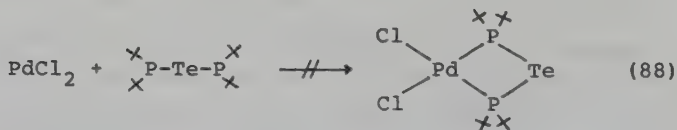


Jedoch ist bei dieser Reaktion langsame Zersetzung des Liganden zu beobachten, so daß sie bereits nach

2 h abgebrochen wird. Dennoch ist als Hauptprodukt die gewünschte Verbindung entstanden.

Bei Veränderung des Molverhältnisses vom Liganden zum Palladiumbenzonitrilkomplex auf etwa 3:1 (Versuch 51b) wird hingegen die Bildung des gewünschten Palladiumkomplexes stark zurückgedrängt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde nun eine Reihe von Zersetzungsprodukten, wie z.B. Di-tert--butyl(chlor)phosphan oder vermutlich Tri-tert--butylphosphan gefunden. Das Signal des gewünschten Produktes hat jetzt nur noch eine relative Intensität von 8 % des Hauptsignals, dem Di-tert butyl(chlor)phosphan.

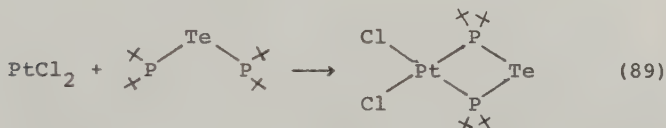
Setzt man direkt Palladiumdichlorid mit dem Tellurophosphan um (Versuch 52), so findet nur noch Zersetzung des Liganden statt. Der gewünschte Komplex, wie er laut Gleichung (86) und (87) entstanden ist, kann auf diese Art und Weise nicht mehr erhalten werden:



3.10.0 Darstellung von Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II)

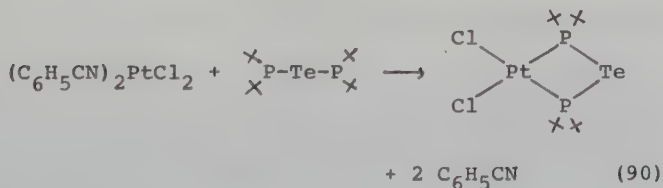
Geht man in der Gruppe VIII A des Periodensystems eine Periode weiter zum Platin und führt die nach

Gleichung (88) fehlgeschlagene Reaktion mit Platindichlorid (Versuch 53) durch, so läßt sich Dichloro-[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) erhalten ⁸⁷⁾:



Zwar findet auch bei dieser Reaktion teilweise Zersetzung des Liganden statt, jedoch ist der gewünschte Platinkomplex das Hauptprodukt; es läßt sich nach der Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan in 46 %iger Ausbeute erhalten.

Bessere Ausbeuten des Chelatkomplexes erreicht man durch die Wahl einer anderen Platinausgangsverbindung. Setzt man nämlich statt Platindichlorid das Bis(benzonitril)dichloroplatin(II) mit dem Chelatliganden um (Versuch 54), so erhält man nun Ausbeuten von bis zu 66 % der Theorie:



Sowohl die Reaktion (89) als auch die Reaktion (90) sind als heterogene Reaktionen bei Raumtemperatur

durchzuführen; die Reaktionszeit beträgt in beiden Fällen etwa 1 d.

3.11.0 Umsetzung von Bis(benzonitril)dichloroplatin(II) mit Tellurobis(di-isopropylphosphan)

Im Zusammenhang mit den eben aufgeführten Reaktionen lag es nahe, auch den entsprechenden Platinchelatkomplex mit Isopropylresten am Phosphor umzusetzen.

Wie schon unter 3.6.2 gezeigt worden ist, gelang es, den Tellurobis(di-isopropylphosphan)-Chelatliganden an einen Tetracarbonylchrom-Acceptor zu koordinieren, obwohl dieser Chelatligand nicht in reiner Form vorliegt, sondern - wie unter 3.1.2 beschrieben - immer nur in Gleichgewichtsgemischen mit dem Tetra(tert-butyl)diphosphan erhalten werden kann.

Zu einem solchen laut Gleichung (35) oder (36) entstandenen Gleichgewichtsgemisch ist nun Bis(benzonitril)dichloroplatin(II) hinzugegeben worden, mit dem Ziel einen der Reaktion (90) ähnlichen Reaktionsverlauf zu erhalten.

Wie jedoch das Experiment (Versuch 55) zeigt, findet eine solche Reaktion nicht statt. Die Umsetzung verläuft hier unter Tellurausscheidung, und das Massenspektrum zeigt hier als Molpeak lediglich das Signal eines tellurfreien Dichloroplatinphosphankomplexes. Tellurhaltige Verbindungen, die aufgrund ihre Isotopen-

musters gut zu erkennen sind, können im Massenspektrum nicht mehr gefunden werden. Schaut man sich hingegen das ^{31}P -NMR-Spektrum an, so wird deutlich, daß bei dieser Reaktion eine ganze Produktpalette entstanden ist; es treten insgesamt 65 Peaks in Erscheinung. Dabei kann im ^{31}P -NMR-Spektrum jedoch kein Signal ausgemacht werden, das auf die gewünschte Verbindung hindeuten würde. Sie sollte nämlich aller Erfahrung nach gegenüber dem freien Liganden zu hohem Feld verschoben sein und müßte andererseits gut durch Platin- und auch Tellursatelliten zu erkennen sein.

3.12.0 Eigenschaften der Palladium- und Platinchelatkomplexe

3.12.1 Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]-palladium(II)

Wie die Versuche 50 und 51 zeigen, entsteht bei der Reaktion von Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II) bzw. von Bis(benzonitril)dichloropalladium(II) mit Tellurobis(di-tert-butylphosphan) jeweils der gewünschte Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]palladium(II)-Chelatkomplex. Er wird in reiner Form durch Kristallisation aus Dichlormethan/PE 40/60 bei 5°C erhalten.

Die roten Kristalle sind gut löslich in Dichlormethan und Chloroform, weniger löslich in Toluol oder Pentan.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei etwa $\delta = 1,5$ ppm ein pseudo-Dublett-Signal, das aus dem hier vorliegenden $(\text{AX}_n)_2$ -Spektrrentyp resultiert. Die Kopplungskonstante N ist dabei mit ± 16 Hz anzugeben.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein Singulett-Signal bei $\delta = -34,2$ ppm zu erkennen. Dieses ist flankiert von Tellur-Satelliten, die mit einer Kopplungskonstanten von $J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te}) = \pm 296$ Hz auftreten. Vergleicht man einmal den hier gefundenen Verschiebungswert von $-34,2$ ppm mit dem des freien Liganden ($\delta = +85,8$ ppm), so ist ein Koordinationshochfeldshift von 120 ppm festzustellen.

Dieser Wert übertrifft somit deutlich die bei der Koordination des freien Liganden an Tetracarbonyl-(VI A)-Acceptoren gefundenen Hochfeldverschiebungen (siehe 3.6.1).

Sieht man sich die Kopplungskonstante $J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te})$ des freien Liganden und des Komplexes an, so ist die hier gefundene Verkleinerung des Wertes von ± 451 Hz auf ± 296 Hz durchaus im Einklang mit der Winkelverkleinerung an Phosphor und/oder Tellur zu bringen. Die Differenz der Beträge fällt dabei mit 155 Hz größer aus als die unter 3.6.1 gefundenen Differenzen. Dort betragen die entsprechenden Differenzen nur 127, 109 und 124 Hz.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum, das hier sowohl für die C_α - als auch für die C_β -Atome vom $\text{AA}'\text{X}$ -Typ ist, zeigt im X-Teil lediglich zwei nicht aufgespaltene Signale. Obwohl man in diesem Fall aufgespaltene Signale erwarten sollte, konnte diese - trotz Verwendung gesättigter Probelösungen - nicht beobachtet werden.

Der Peak der α -C-Atome erscheint bei 42,0 ppm, während die β -C-Atome zu einem Signal bei 33,8 ppm Anlaß geben.

Im ^{125}Te -NMR-Spektrum findet sich das zu erwartende Triplet-Signal bei 215 ppm. Gegenüber dem freien Chelatliganden hat demnach eine Koordinationstiefelfverschiebung von 549 ppm stattgefunden.

Die Kopplungskonstante $J(^{125}\text{Te}^{31}\text{P})$ kann mit ± 300 Hz angegeben werden und ist damit dem Betrag nach um 4 Hz oder um 1,4 % größer als diejenige, die aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum für die $J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te})$ -Kopplung ermittelt wurde; diese Abweichung liegt aber wohl noch innerhalb der Fehlergrenzen.

Das IR-Spektrum, das als Nujolverreibung zwischen CsJ -Platten aufgenommen worden ist, zeigt für die Pd-Cl -Schwingungen 2 Banden. Sie liegen bei 295 cm^{-1} und bei 270 cm^{-1} .

Diese Bandenlage ist typisch für einen solchen cis-Komplex, bei dem einmal eine asymmetrische Pt-Cl -Schwingung, die hier bei 295 cm^{-1} liegt und die

intensivere der beiden Banden ist, zum anderen die symmetrische Pt-Cl-Schwingung - hier bei 270 cm^{-1} - zu beobachten sein sollte.

In dem Massenspektrum findet sich das Molekölion des Komplexes nicht. Obwohl neben EI- auch CI-, sowie AP-Messungen durchgeführt worden sind, kann immer nur das Signal mit höchstem m/e-Verhältnis bei 180 gefunden werden, das von Di-tert-butyl(chlor)phosphan herrührt.

3.12.2 Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]- platin(II)

Die Versuche 53 und 54 zeigen, daß bei der Reaktion von Platindichlorid bzw. Bis(benzonitril)dichloroplatin(II) mit Tellurobis(di-tert-butylphosphan) jeweils der gewünschte Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II)-Chelatkomplex entsteht. Er läßt sich in reiner Form durch Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan bei 5°C erhalten.

Die gelben Kristalle sind gut löslich in Dichlormethan und Chloroform und nur wenig löslich in Toluol oder Pentan. Sie sind weiterhin thermisch bemerkenswert stabil, der Schmelzpunkt liegt bei 269°C , wobei erst ab etwa 260°C langsame Zersetzung stattfindet. Ferner zeichnen sie sich durch eine geringe Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit aus.

Das ^1H -NMR-Spektrum, das hier vom $(\text{AX}_n)_2$ -Spektrrentyp ist, zeigt ein pseudo-Dublett-Signal bei $\delta = 1,5$ ppm. Die Kopplungskonstante $N(^1\text{H}^{31}\text{P})$ beträgt dabei ± 16 Hz. Dieses Spektrum unterscheidet sich somit nicht von dem ^1H -NMR-Spektrum des zuvor besprochenen analogen Palladiumkomplexes.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett-Signal bei $\delta = -29,7$ ppm. Es ist somit um $4,5$ ppm gegenüber dem entsprechenden Palladiumkomplex zu tiefem Feld hin verschoben.

Neben diesem Singulett sind auch Satelliten zu erkennen, die zum einen aus der ^{31}P - ^{125}Te -Kopplung, zum anderen aus der Kopplung ^{31}P - ^{195}Pt resultieren. Für $J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te})$ wird ein Wert von ± 325 Hz gefunden, der damit dem Betrage nach um 29 Hz größer ist als der des analogen Palladiumkomplexes.

Die Kopplung zwischen Phosphor und Platin läßt sich hier mit $J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt}) = \pm 3282$ Hz angeben. Dabei sind die Platinsatelliten aufgrund der gegenüber dem ^{125}Te -Isotop hohen relativen Häufigkeit von $33,8\%$ des ^{195}Pt -Isotops, das den Kernspin $I = \frac{1}{2}$ hat, im ^{31}P -NMR-Spektrum besonders gut zu erkennen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum, das sowohl für die C_α - als auch für die C_β -Atome vom $\text{AA}'\text{X}$ -Typ ist, führt hier zu Unterschied zum zuvor besprochenen ^{13}C -NMR-Spektrum

des entsprechenden Palladiumkomplexes zu einem pseudo-Triplett-Signal bei $\delta = 32,0$ ppm. Die Kopplungskonstante N läßt sich mit ± 18 Hz angeben. Diese Signalgruppe rührt von den β -C-Atomen her, während - trotz Verwendung gesättigter Probelösungen - für die α -C-Atome kein Peak zu entdecken ist.

Im ^{125}Te -NMR-Spektrum findet sich wegen der Kopplung des ^{125}Te -Isotops zum Phosphor ein Triplett-Signal, das allerdings auch noch aufgrund der Kopplung über 2 Bindungen von Platinsatelliten flankiert ist. Es erscheint bei $\delta = 362$ ppm und liegt somit im Vergleich zum entsprechenden Palladiumkomplex um 147 ppm zu tiefem Feld verschoben. Gegenüber dem freien Chelatliganden resultiert ein Tieffeldkoordinationsshift von 696 ppm.

Die ^{125}Te - ^{31}P -Kopplung beträgt ± 332 Hz, im eben diskutierten ^{31}P -NMR-Spektrum wird für $J(^{31}\text{P}, ^{125}\text{Te})$ ein Wert von ± 325 Hz angegeben. Die Abweichung beträgt also 7 Hz oder etwa 2 % und sollte somit noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Für die $^2J(^{125}\text{Te}, ^{195}\text{Pt})$ -Kopplung läßt sich ein Wert von ± 152 Hz ermitteln.

Das IR-Spektrum zeigt - ähnlich wie beim entsprechenden Palladiumkomplex - eine symmetrische sowie eine asymmetrische Pt-Cl-Valenzschwingung. Sie liegen bei

280 cm^{-1} bzw. bei 300 cm^{-1} . Dabei liefert die Bande der asymmetrischen Pt-Cl-Valenzschwingung die intensivere Bande.

Im Massenspektrum entspricht die Signalgruppe mit den höchsten Massenzahlen dem Molekülion. Der Molekülionenpeak M^+ , der auf die ^{195}Pt -, ^{130}Te - und ^{35}Cl -Isotope bezogen ist, erscheint bei m/e 684, die relative Intensität beträgt 35,1 %.

Insgesamt ergibt sich ein Isotopenmuster, das mit dem vorausberechneten im Einklang steht. Dieses ist einmal in der Abbildung 11 dargestellt.

Hauptfragmentierungen des Molekülions sind die Abspaltung von Isobuten (m/e 628, 4,3 %) und darauffolgende Abspaltung von HCl (m/e 592, 19,4 %). Das PtP_2Te -Ringgerüst fragmentiert erst nach Verlust aller Alkyl- und Chlorosubstituenten.

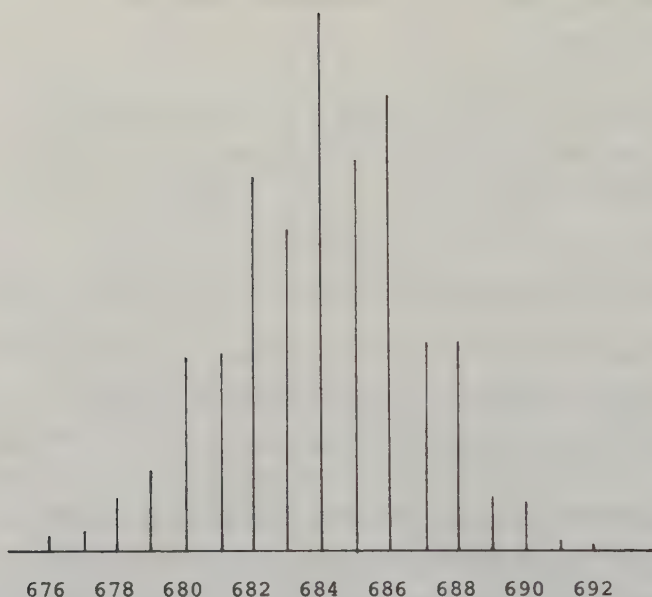


Abb. 11: Berechnetes Isotopenmuster für $C_{16}H_{36}Cl_2P_2PtTe_1$

3.13.0 Reaktivität von Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II)

Bei den nachfolgend aufgeführten Reaktionen sollte einmal überprüft werden, ob sich der Dichloro(tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II)-Chelatkomplex auch in seiner Reaktivität wie ein typischer "cis-Platin"-Komplex verhält.

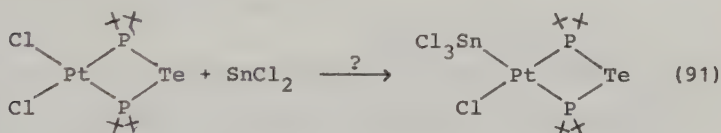
3.13.1 Umsetzung mit Zinndichlorid

Reaktionen von Platin- mit Zinnchloriden haben eine lange Geschichte ⁸⁸⁾ und sind auch in heutiger Zeit von

Interesse, da das System Pt(II)/Sn(II) z.B. als Katalysator bei Hydrierungs- und Isomerisationsreaktionen von Alkenen und Alkinen sehr geschätzt ist ⁸⁹⁻⁹⁴).

Ebenfalls kommt dieses System als Katalysator für Hydroformylierungs- ^{95,96}) und Carboalkoxylierungsreaktionen ^{97,98}) zum Einsatz.

Bei der hier durchgeführten Umsetzung sollte einmal geprüft werden, ob es gemäß der Gleichung (91) zur Ausbildung von Platin-Zinn-Bindungen kommt:

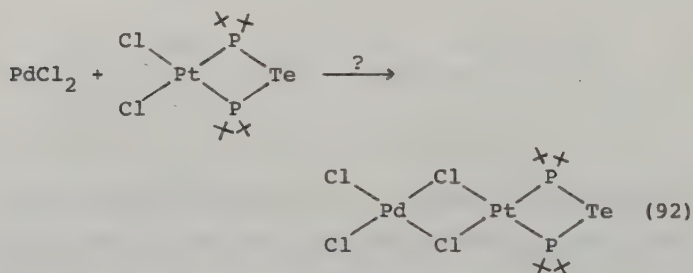


Wie diese laut Versuch 56 durchgeführte Umsetzung jedoch zeigt, findet gar keine Reaktion statt. Die ¹H-, ³¹P-, MS- und IR-Spektren weisen nur auf die Ausgangsverbindungen hin. Auch bei Verwendung von Zinndichlorid Dihydrat (Versuch 57) läßt sich den spektroskopischen Befunden nach keine Reaktion erkennen, obwohl hier - im Gegensatz zu Versuch 56 - durch Einsatz eines Lösungsmittelgemisches auf eine Homogenisierung der Reaktion hingearbeitet worden ist. Auch die Anwendung höherer Temperaturen und längerer Reaktionszeiten führten nicht zum Erfolg.

3.13.2 Umsetzung mit Palladiumdichlorid

Halogenverbrückte Komplexe des Platins und Palladiums vom Typ $[\text{MCl}_2(\text{ER}_3)]_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{R} =$ alkyl, aryl) sind schon seit längerem bekannt ⁹⁹⁾. Hingegen gelang die Synthese von halogenverbrückten Heterobimetallkomplexen erst in neuerer Zeit ¹⁰⁰⁾.

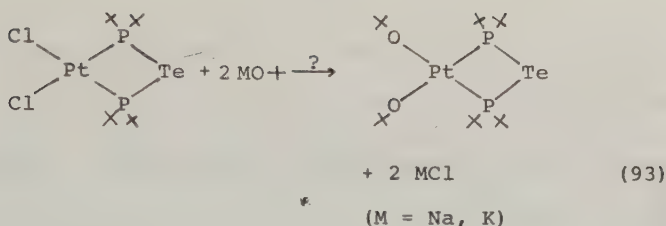
So war es auch bei der hier durchgeführten Reaktion (92) das Ziel, zu einem halogenverbrückten Heterobimetallkomplex zu gelangen:



Wie der Versuch 58 und die dort durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen jedoch zeigten, findet trotz Anwendung hoher Temperaturen und langer Reaktionszeiten bei dieser heterogenen Reaktion keine Umsetzung statt; die Edukte lassen sich problemlos zurückgewinnen.

3.13.3 Umsetzung mit Natrium- und Kalium-tert-butylat

Eine andere Reaktionsweise des Platinchelatkomplexes sollte in der Substitution der Chloratome liegen. Dazu wurden die Reaktionen mit Natrium- und Kalium-tert-butylat getestet:



Wie der Versuch 59, bei dem der Platinkomplex mit Natrium-tert-butylat in einer heterogenen Reaktion umgesetzt worden ist, zeigt, lassen sich den spektroskopischen Befunden nach nur jeweils die Ausgangsverbindungen finden.

Anders ist die Situation, wenn man nicht - wie in Versuch 59 - Toluol sondern Dichlormethan verwendet und außerdem zum stärker ionischen Kalium-tert-butylat übergeht. Nun findet - wie der Versuch 60 zeigt - eine Reaktion statt; aus der zunächst gelbgefärbten Suspension entsteht nach 2 d bei Raumtemperatur eine tief-rote Lösung.

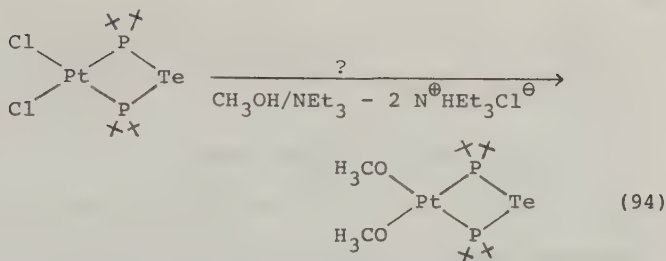
Die spektroskopische Untersuchung dieses so erhaltenen Reaktionsproduktes offenbart jedoch, daß ein recht unübersichtliches Gemisch entstanden ist. Im ^{31}P -NMR-Spektrum finden sich nicht weniger als 23 Signale. Dabei liegen die beiden intensitätsstärksten Signale bei $\delta = 117,3 \text{ ppm}$ und $\delta = 87,9 \text{ ppm}$. Diese beiden Singulett-Signale sind dabei jeweils von Platin-Satelliten flankiert, die Kopplungskonstanten können mit $J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt}) = \pm 3863 \text{ Hz}$ bzw. $J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt}) =$

± 4074 Hz angegeben werden. Tellursatelliten sind hingegen nicht zu erkennen.

Gegenüber dem Ausgangskomplex haben sich die Beträge der hier gefundenen Kopplungskonstanten um 581 Hz (18 %) bzw. 792 Hz (24 %) vergrößert. Das wäre für planare vierfach koordinierte Platinverbindungen zunächst nicht undenkbar ^{101,102}). Auf der anderen Seite erscheint der starke Tieffeldshift von 117,6 ppm bzw. 147,0 ppm gegenüber dem Ausgangskomplex recht drastisch, so daß dies - neben den fehlenden Tellursatelliten - ein weiteres Anzeichen dafür ist, daß die Vierringstruktur zerstört worden ist. Auch das Massenspektrum zeigt keine Signale, die auf ein nach Gleichung (93) entstandenes Produkt schließen lassen. Ein eindeutiger Hinweis, daß ein solches Produkt nicht vorliegt, wird jedoch letztlich in der unter 3.14.3 folgenden Diskussion des Versuches 62 gegeben. Es wird gezeigt, daß die eben genannten intensivsten Signale aus der ³¹P-Resonanz auch dort in Erscheinung treten, obwohl nun die Reaktionsführung eine andere ist.

3.13.4 Umsetzung mit Methanol/Triethylamin

Eine weitere Möglichkeit, die Chloratome durch Alkoxygruppen zu substituieren, sollte in der Reaktion des Vierringchelatkomplexes mit Methanol in Gegenwart von Triethylamin liegen:



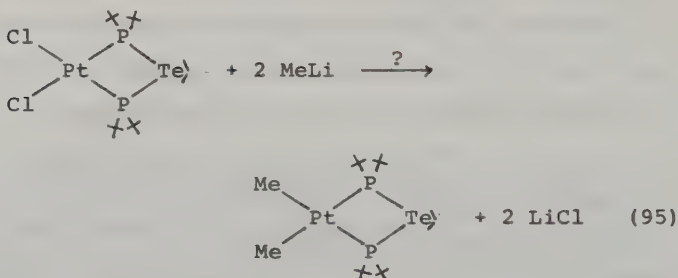
Der Ausgangskomplex, der mit Methanol selbst nicht reagiert, wurde in dem Alkohol suspendiert und nach Zugabe von Triethylamin, das in einem inerten Lösungsmittel mit dem Edukt nicht reagiert (Versuch 61), noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt (Versuch 62). Dabei ist eine tief-rote Lösung entstanden.

Das nach dem Einengen dieser Lösung im Hochvakuum aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt jedoch, daß eine ganze Produktpalette entstanden ist. Es sind insgesamt 23 Signale zu finden. Die beiden intensivsten Signale liegen bei $\delta = 117,0$ ppm und $\delta = 87,8$ ppm. Außerdem sind diese beiden Singulets von Platin-Satelliten flankiert, die Kopplungskonstanten $J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ betragen 3861 Hz bzw. 4071 Hz. Diese Daten finden sich auch im zuvor unter 3.13.3 diskutierten ^{31}P -NMR-Spektrum wieder und bestärken somit die dort aufgestellte These, daß die dort auftretenden Signale nicht vom gewünschten Produkt herrühren können. Das bedeutet natürlich auch gleichzeitig,

daß ein Produkt laut Gleichung (94) kaum entstanden sein kann. Auch im Massenspektrum finden sich keine Signalgruppen, die auf ein solches Produkt hinweisen.

3.13.5 Umsetzung mit Methyllithium

Als Alternative zu der eben besprochenen Reaktion mit Alkoxyden, sollte jetzt die Substitution der Chloratome durch Methylgruppen geprüft werden. Als möglicher Syntheseweg ist die Umsetzung mit Methyllithium durchgeführt worden:

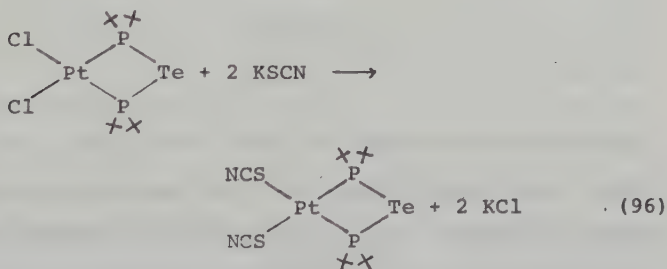


Wie der Versuch 63 zeigt, wird die zunächst gelbe Lösung sofort tief-rot und es entsteht der üble Geruch eines Zersetzungsproduktes (Dimethyltellurid). Im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes ist ein sehr breites, unaufgelöstes Signal zu sehen, im HPLC finden sich mindestens 6 verschiedene Signale, die jedoch ebenfalls sehr breit und unaufgelöst sind, so daß möglicherweise weitaus mehr als 6 Produkte entstanden sind. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt 7 Signale, die alle ohne Tellursatelliten auftreten.

Dieser Versuch zeigt also, daß die Umsetzung des Platinkomplexes mit Methyllithium offenbar nicht zur gewünschten Substitution des Chlors führt, sondern daß vielmehr Zersetzung und Zerstörung des PtPteP-Vierrings zu beobachten sind.

3.13.6 Umsetzung mit Kaliumthiocyanat

Nachdem die Reaktionen, die Chlor am Platinkomplex substituieren und zur Ausbildung von Pt-O- bzw. Pt-C-Bindungen führen sollten, anscheinend eher die Zerstörung des PtPteP-Vierrings begünstigen, ist mit der Umsetzung des Komplexes mit Kaliumthiocyanat ein weiterer Substitutionsversuch unternommen worden (Versuch 64):



Dazu wurde der Vierringchelatkomplex in einer heterogenen Reaktion mit einem etwa 3fachen Überschuß an Kaliumthiocyanat bei Raumtemperatur umgesetzt, und es entsteht ein Produkt, das in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Dieser hellgelbe Stoff ist recht hydrolyse- und luft-unempfindlich, so daß das nach Gleichung (96) entstandene Produkt durch Waschen mit Wasser leicht vom Salz getrennt werden kann. Der Schmelzpunkt der durch Behandeln mit Wasser und Dichlormethan gereinigten Verbindung liegt bei 287°C, wobei allerdings ab etwa 278°C bereits Zersetzung einsetzt.

Im IR-Spektrum ist eine intensive Bande bei 2110 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2120 cm^{-1} zu sehen. Dieses rührt von der Kohlenstoff-Stickstoff-Schwingung des an das Platin gebundenen Thiocyanatrestes her. Die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung im Kaliumthiocyanat erscheint hingegen bei 2050 cm^{-1} und ist jetzt nicht mehr zu sehen. Ebenfalls nicht mehr zu sehen sind die Pt-Cl -Schwingungen des Ausgangskomplexes bei 300 cm^{-1} und 280 cm^{-1} .

Da die Thiocyanatgruppe die Möglichkeit hat, sowohl über den Stickstoff als auch über den Schwefel-Bindungen einzugehen, wird hier die Frage aufgeworfen, über welches Atom sie ans Platin gebunden ist.

Sollte sie über das Schwefelatom an ein Metallatom gebunden sein, so ergibt sich dann im Vergleich zum "ionischen" Thiocyanat, wie z.B. im KSCN mit $\nu(\text{CS}) = 745\text{ cm}^{-1}$, eine für Thiocyanat-Komplexe niedrigere (CS) -Frequenz ¹⁰³⁾, die etwa im Bereich $690 - 720\text{ cm}^{-1}$ liegen sollte ¹⁰⁴⁾. Auf der anderen Seite ist die

Lage der (CS)-Frequenzen in Isothiocyanat-Komplexen etwa im Bereich von $780 - 860 \text{ cm}^{-1}$ zu suchen ¹⁰⁴⁾. Der Unterschied in den (CN)-Frequenzen beider Isomeren ist hingegen nicht so ausgeprägt. Beispielsweise lassen sich bei der Darstellung des $\text{Pd}(2,2'\text{-bipyridin})(\text{SCN})_2$ -Komplexes beide Isomere IR-spektroskopisch nachweisen, und man findet für $\nu(\text{CN})$ im Thiocyanat-Komplex scharfe Banden bei 2117 und 2108 cm^{-1} , während im Isothiocyanat-Komplex eine breite Bande bei 2100 cm^{-1} gefunden wird; für $\nu(\text{CS})$ liegen die Banden bei 700 bzw. 842 cm^{-1} ¹⁰⁵⁾.

Im $\nu(\text{CS})$ -Bereich sind bei dem in dieser Arbeit dargestellten Platin-Komplex nur zwei Banden bei 805 und 845 cm^{-1} zu sehen. Die erstgenannte sollte dabei nicht einer (CS)-Schwingung zuzuordnen sein, da sie typischerweise eine charakteristische Bande des freien Chelatliganden ist und von den $(\text{C}-\text{C}_3)$ -Schwingungen der tertiären Butylgruppen herrührt; auch in allen anderen in dieser Arbeit synthetisierten und besprochenen Komplexen mit diesem Chelatliganden weicht die Bandenlage kaum von diesem Wert ab.

Der beobachtete Peak bei 845 cm^{-1} jedoch könnte durchaus einer (CS)-Schwingung zuzuordnen sein, zumal im Platin-Ausgangskomplex bei dieser Frequenz keine Bande gefunden wird. Wenn man aber davon ausgeht, daß es sich um eine (CS)-Schwingung handelt,

dann ist - nach dem oben gesagten - die Thiocyanatgruppe über den Stickstoff an das Platin gebunden.

Folgerichtig sollten dann die beiden Banden bei 480 und 515 cm^{-1} der symmetrischen bzw. asymmetrischen Pt-N-Schwingung zuzuordnen sein.

Im Massenspektrum findet sich der Molpeak bei m/e 730, die relative Intensität beträgt 1,8 %. Insgesamt ergibt sich ein Isotopenmuster, das mit dem vorausberechneten (Abbildung 12) übereinstimmt.

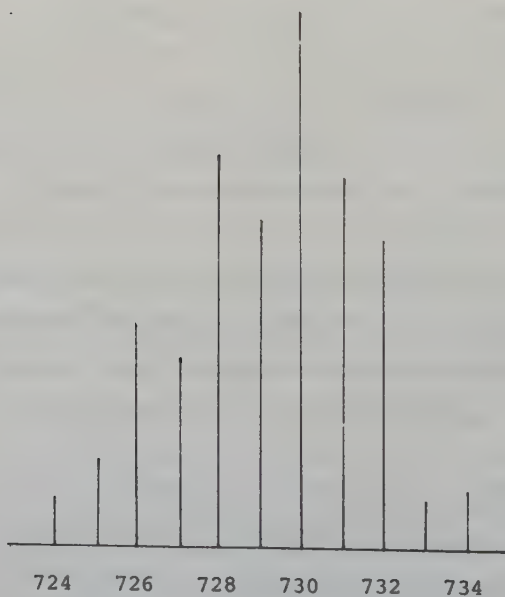


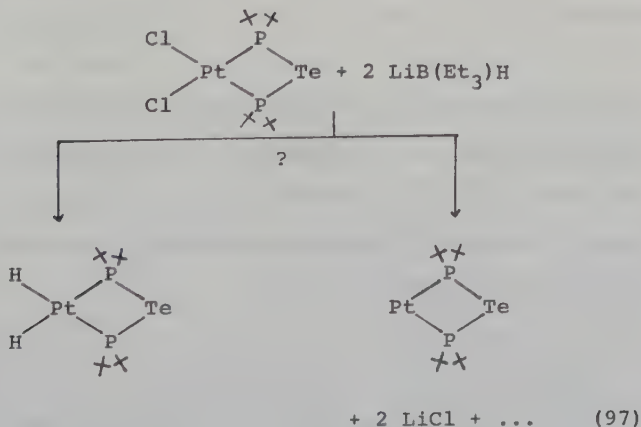
Abb. 12: Berechnetes Isotopenmuster für $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Pt}_1\text{Te}_1$

Hauptfragmentierungen des Molekülions sind die Abspaltung von Isobuten und Thiocyanat. Das PtP_2Te -Ringgerüst fragmentiert schon bevor alle Alkyl- und Pseudohalogensubstituenten abgespalten sind (m/e 412, 5,0 %).

3.13.7 Umsetzung mit Lithiumtriethylborhydrid

Dihydrobis(phosphan)platin(II)-Komplexe haben in der Literatur großes Interesse erfahren und werden unter anderem als Zwischenstufen bei der katalytischen Hydrierung von Olefinen ¹⁰⁶⁾ als auch bei der "Kohlenoxid-Konvertierung" ¹⁰⁷⁾ angenommen.

Es sollte nun hier getestet werden, ob mit Hilfe von Lithiumtriethylborhydrid der entsprechende cis-Dihydroplatin(II)-Komplex synthetisiert werden kann, oder ob durch Reduktion auch eine Platin(0)-Spezies zu erzeugen ist:



Der laut Gleichung (97) durchgeführte Versuch 65 zeigt nun, daß bereits beim Zutropfen der Lithiumtriethylborhydrid-Lösung zum Platinausgangskomplex eine spontane Rotfärbung eintritt.

Das so entstandene Reaktionsprodukt, das noch filtriert und zur Trockene eingeeengt wurde, zeigt im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ein sehr breites und unaufgelöstes Signal ($\delta = 0,6 - 1,6 \text{ ppm}$).

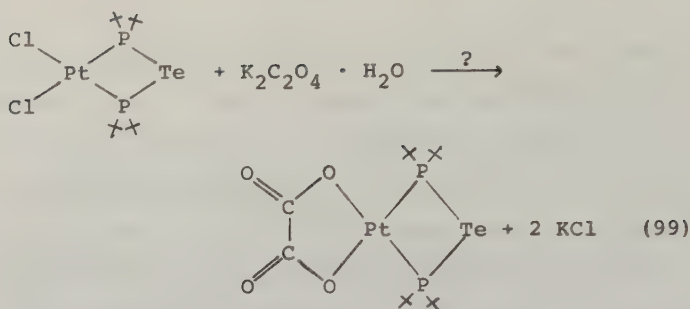
Auch die ^{31}P -NMR-Spektren belegen, daß hier eine ganze Produktpalette entstanden ist; insgesamt finden sich 32 Signale wieder, von denen die intensivsten auf die Zersetzung des Platinkomplexes hinweisen.

3.13.8 Umsetzung mit Kaliumoxalat-Monohydrat

Gemäß Gleichung (98) wäre also ein 14-Elektronen-Platin(0)komplex entstanden. Solche 14-Elektronenkomplexe sind in der Regel nur dann stabil, wenn die Liganden voluminös genug sind, Reaktionen am Metallzentrum zu verhindern ^{110,111,112}). Auf der anderen Seite hätte man mit einem solchen - nach Gleichung (98) entstandenen Platinkomplex - die Möglichkeit - weitere Liganden zu koordinieren und zu stabilen Platin(0)-Chelatkomplexen zu gelangen oder aber mit Hilfe verschiedener Substrate, wie z.B. Alkyl-, Arylhalogenide, oxidative Additionsreaktionen durchzuführen und somit Platin(II)-Komplexe darzustellen. Letztlich wäre auch die Reaktion des nach Gleichung (98) entstandenen Komplexes mit sich selbst zu Zwei- oder Mehrkernkomplexen denkbar.

Kurzum sollte sich also mit einem solchen Vierringkomplex eine Vielzahl interessanter chemischer Reaktionen durchführen lassen.

Um nun zunächst einmal den dafür notwendigen Platin-oxalato-Komplex zu gewinnen, ist cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) mit Kaliumoxalat-Monohydrat umgesetzt worden:



Wie jedoch das dazu durchgeführte Experiment (Versuch 66) zeigt, findet selbst bei Erwärmung des Reaktionsgemisches und Überschuß an Kaliumoxalat-Monohydrat keine Reaktion statt. Auch Anstrengungen die heterogene Reaktion durch Zugabe von Wasser zu homogenisieren, führten ebenso wie der Einsatz eines Kronenethers (Dibenzo-18-krone-6) zu keiner Umsetzung. Die ^1H -, ^{31}P -, IR und Massenspektren zeigen immer nur die unumgesetzten Ausgangsverbindungen an.

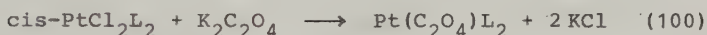
3.13.9 Umsetzung mit Silberoxalat

Eine Variante der eben besprochenen Umsetzung mit Kaliumoxalat-Monohydrat ist die Umsetzung des Platinkomplexes mit Silberoxalat (Versuch 67, 68), wobei ebenfalls - wie in Gleichung (99) - der entsprechende Platin-oxalato-Komplex entstehen sollte.

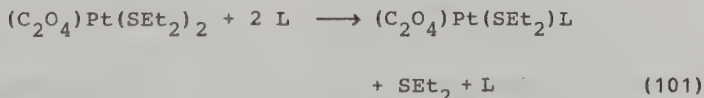
Wie die dazu durchgeführten Versuche allerdings zeigen, reagiert cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) selbst bei Überschuß an Silberoxalat und langen Reaktionszeiten nicht. Auch

das Hinzufügen von Dibenzo-18-krone-6 führt zu keiner Reaktion.

Möglicherweise lassen die voluminösen Reste am Phosphor die Bildung eines Oxalato-Komplexes nicht zu. Eine solche Tendenz zeigt sich auch an Beispielen aus der Literatur, in denen es laut der allgemeinen Gleichung (100)



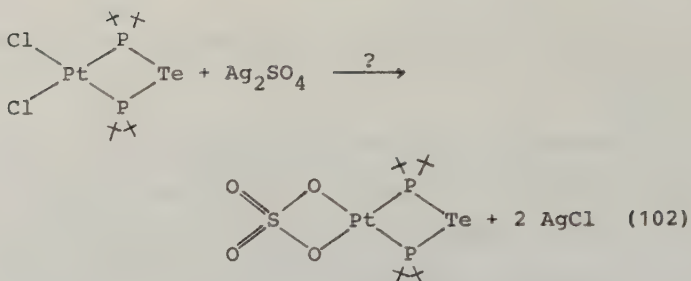
nur dann möglich ist, die gewünschten Oxalato-Komplexe zu erhalten, wenn der Ligand L nicht zu sperrig ist ¹¹³⁾. Oxalato-Komplexe mit voluminösen Liganden lassen sich hingegen dort nur im Sinne einer Substitutionsreaktion



erhalten, wobei es jedoch bei sperrigen Liganden L, wie z.B. $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ oder $\text{P}(\text{c-Hx})_3$, auch nur möglich ist, zu einer Monosubstitution wie in der Gleichung (101) gezeigt zu gelangen.

3.13.10 Umsetzung mit Silbersulfat

Ebenso wie bei den soeben vorgestellten Reaktionen des Platinkomplexes mit dem Oxalatdianion sollte möglicherweise auch die Bildung von Sulfato-Komplexen denkbar sein:

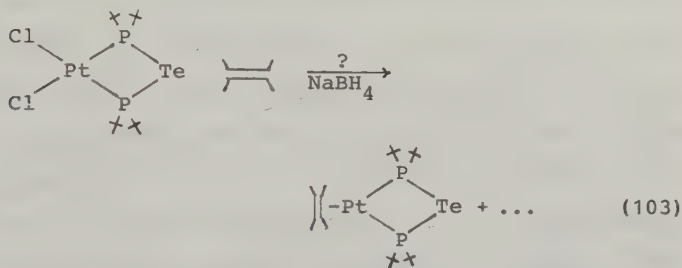


Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde der Versuch 69 durchgeführt. Hier zeigt sich, daß mit im starken Überschuß eingesetztem Silbersulfat gar keine Reaktion stattfindet. Selbst lange Reaktionszeiten und auch das Hinzufügen von Dibenzo-18-krone-6 ermöglichen keine Umsetzung; es können auf spektroskopischem Wege nur die Ausgangsverbindungen nachgewiesen werden.

3.13.11 Umsetzung mit Ethen

Olefin-Komplexe des Platins gehören zu der am längsten bekannten Klasse organometallischer Komplexverbindungen. Bereits um 1830 beschrieb W.C. Zeise eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$, die wie man heute weiß, über Chlorbrücken dimerisiert ist. Er isolierte ferner aus den Reaktionsprodukten der Umsetzung von Kaliumtetrachloroplatinat(II) mit Ethanol das Zeise-Salz $\text{KPt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Seitdem ist eine Vielzahl von Olefin-Komplexen des Platins bekannt geworden ¹¹⁴⁾.

Hier sollte es nun darum gehen, mit Hilfe eines geeigneten Reduktionsmittels aus dem Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) den entsprechenden Platin(0)-Olefinkomplex zu synthetisieren:



Mit einem solchen nach Gleichung (103) entstandenen Ethen-Komplex läge zugleich eine für weitere Reaktionen am Platin wertvolle Ausgangsverbindung vor.

Die hierzu durchgeführte Umsetzung des Platin(II)-Komplexes mit Ethen in Gegenwart von Natriumborhydrid (Versuch 70) führt jedoch nicht zum gewünschten Produkt. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen jeweils nur sehr breite, unaufgelöste Signale an, im Massenspektrum fehlt jeder Hinweis auf eine intakte PtPtTeP-Vierringstruktur.

Führt man hingegen dieser Reaktion anstatt des Natriumborhydrids mit Magnesium als Reduktionsmittel durch (Versuch 71), so ist festzustellen, daß nun gar keine Umsetzung stattgefunden hat, die ^1H -, ^{31}P - und Massenspektren zeigen lediglich die Signale des Ausgangskomplexes an.

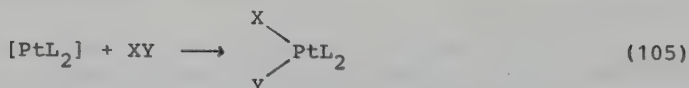
3.14.0 Versuche zur Darstellung weiterer Platinkom- plexe mit Telluro- und Selenophosphanliganden

3.14.1 Ausgangsverbindungen

Unter 3.13.11 ist schon kurz angerissen worden, daß Platin(0)-Olefinkomplexe als ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Darstellung weiterer Platin-Komplexe der Oxidationsstufe 0 oder +II angesehen werden können. So ist zum Beispiel der Austausch des Olefins im Ausgangskomplex durch ein stärker ans Platin gebundenes Olefin möglich ¹¹⁴⁾. Auch die Substitution des Olefins, beispielsweise durch ein tertiäres Phosphan, ist zur Darstellung von Platin(0)-Komplexen von synthetischem Nutzen ¹¹⁴⁾. Diesen Reaktionen sollte dabei ein dissoziativer Mechanismus zugrunde liegen, bei dem als Zwischenstufe ein koordinativ ungesättigter Platin(0)-Komplex auftritt ^{115,116)},



der seinerseits wiederum zahlreiche oxidative Additionsreaktionen eingeht:

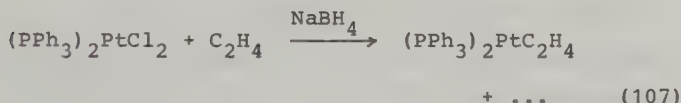


Als Modellsubstanz für den in Gleichung (104) angeführten $(ol)PtL_2$ -Komplex ist im Rahmen dieser Arbeit $(\eta^2\text{-Ethen})\text{bis}(\text{triphenylphosphan})\text{platin}(0)$ eingesetzt worden.

Dazu war zunächst cis-Dichlorobis(triphenylphosphan)-platin(II) ^{117,118)} aus Kaliumtetrachloroplatinat(II) und Triphenylphosphan darzustellen (Versuch 72):



Der so erhaltene Platin(II)-Komplex läßt sich nun leicht mit Natriumborhydrid zum gewünschten (η^2 -Ethen)-bis(triphenylphosphan)platin(0) reduzieren ⁸¹⁾ (Versuch 73):



Der laut Gleichung (107) synthetisierte Komplex ist nur mäßig luftempfindlich, muß aber zur Lagerung unter Stickstoff oder besser unter Ethen aufbewahrt werden. Weiterhin zeichnet er sich durch gute Hydrolysebeständigkeit, sowie durch seine thermische Stabilität aus.

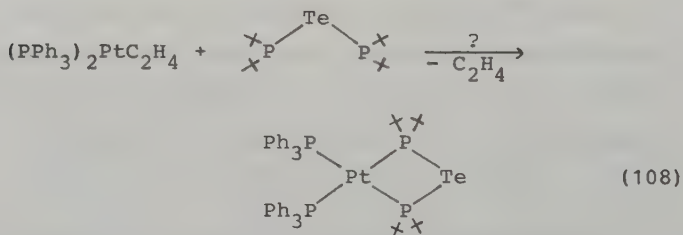
Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = +34,0$ ppm. Dieses Signal ist flankiert von ¹⁹⁵Pt-Satelliten, die mit einer Kopplungskonstanten von ± 3745 Hz auftreten.

Im ¹H-NMR-Spektrum ist dieser Komplex zum einen durch ein Singulett bei $\delta = 2,2$ ppm, das von den Ethen-Protonen herrührt und ebenfalls Platin-Satellitensignale zeigt, charakterisiert; für die

$J(^1\text{H}^{195}\text{Pt})$ -Kopplung läßt sich eine Konstante von 62 Hz finden. Die aromatischen Protonen zeigen sich als Multiplettssignal bei $\delta = 6,8 - 7,5$ ppm.

3.14.2 Umsetzung von (η^2 -Ethen)bis(triphenylphosphan)platin(0) mit Tellurobis(di-tert-butylphosphan)

Unter 3.10.0 ist bereits gezeigt worden, daß sich Tellurobis(di-tert-butylphosphan) als Chelatligand an einer Pt(II)-Aczeptoreinheit stabilisieren läßt. An dieser Stelle sollte hingegen überprüft werden, ob eine solche Koordinationsweise auch an Pt(0)-Aczeptoren zu beobachten ist. Dazu wurde die folgende Reaktion (108) durchgeführt:



Wie nun das Experiment (Versuch 74) zeigt, verläuft diese Reaktion sehr rasch. Die anfänglich schwach gelbe Lösung ändert ihre Farbe schnell in tief-rot. Dabei ist jedoch - wie im folgenden zu zeigen ist - nicht der erwartete Vierringchelatkomplex entstanden.

Nach Aufarbeitung des in Versuch 74 entstandenen Reaktionsgemisches, aus dem nicht umgesetzten Tellu-

robis(di-tert--butylphosphan) mit Pentan extrahiert werden konnte, zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum, das in der Abbildung 13 schematisch dargestellt ist, daß keines der in Gleichung (108) eingesetzten Edukte mehr vorliegt. Insgesamt ergibt sich hier ein recht kompliziertes Bild: es liegen vier Signalgruppen vor, die sich jeweils durch unterschiedliche Kopplungsmuster auszeichnen.

Bei $\delta = 9,9$ ppm findet sich ein Triplett mit $N = \pm 32,6$ Hz. Dieses Signal ist von zwei Satelliten-Tripletts, die offenbar aus einer Phosphor-Platin-Kopplung resultieren, flankiert; die Kopplungskonstante ist mit $\pm 4537,9$ Hz anzugeben. Des weiteren ist zwischen 30 und 60 ppm ein breites, unaufgelöstes Signal zu sehen. Dann erscheint bei $\delta = 55,0$ ppm ein Dublett von Dubletts mit jeweils einer Kopplungskonstanten von $N = \pm 21,6$ Hz. Auch hierzu finden sich entsprechende Satelliten, die aufgrund ihrer Intensität wohl einer ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplung zugerechnet werden müssen, die Kopplungskonstante ist mit $\pm 777,3$ Hz anzugeben. Schließlich erscheint bei $\delta = 83,0$ ppm wiederum ein Dublett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von $\pm 20,9$ Hz und $\pm 22,1$ Hz. Auch hierzu finden sich wiederum entsprechende Satelliten-Signale, die ebenfalls aus einer ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplung resultieren sollten; die Kopplungskonstante beträgt hier $\pm 967,7$ Hz.

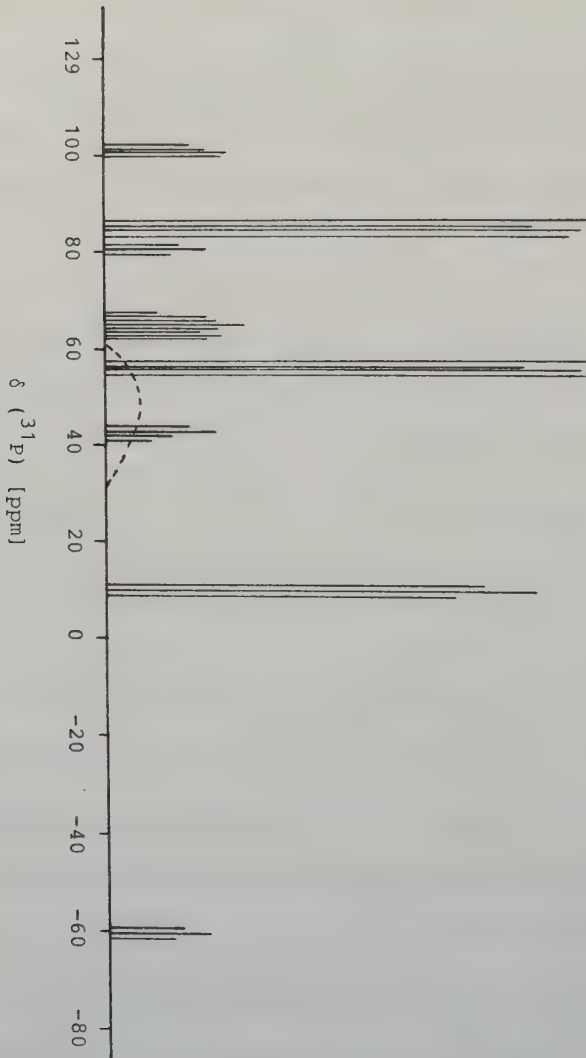


Abb. 13

Im ^1H -NMR-Spektrum ergeben die aliphatischen Protonen ein breites Multiplett-Signal bei $\delta = 0,8 - 1,8$ ppm. Die aromatischen Protonen erscheinen ebenfalls als Multiplett bei $\delta = 6,7 - 8,2$ ppm. Das Integralverhältnis von aromatischen zu aliphatischen Protonen beträgt 1,50:1,00; für einen nach Gleichung (108) entstandenen Komplex errechnet sich hingegen ein Verhältnis von etwa 0,83:1,00, so daß die Zahl der aromatischen Protonen den Erwartungswert um fast das Doppelte übersteigt.

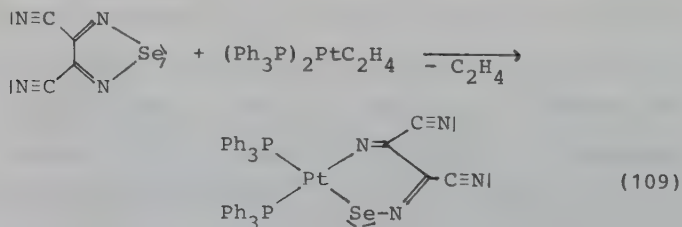
Das Massenspektrum zeigt als Signal höchsten m/e-Verhältnisses nur Triphenylphosphanoxid (m/e 278, 42,4 %). Des weiteren sind nirgendwo Signale mit einer charakteristischen Platin- oder Tellurisotopenverteilung zu sehen. Auch der Einsatz eines anderen Ionisationsverfahrens (CI-Messung) sowie die Erniedrigung der Elektronen-Energie (AP-Messung) ergab keine neuen Informationen.

Die Elementaranalyse zeigt, daß die gefundenen Werte sehr stark von den für einen Chelatkomplex nach Gleichung (108) berechneten abweichen. Vielmehr wird hier deutlich, daß das Verhältnis von Platin zu Tellur nicht 1:1, sondern 2:1 beträgt. Dieser Sachverhalt deckt sich zum einen mit der Tatsache, daß im Versuch 74 vor der Aufarbeitung immer unverbrauchtes Tellurobis(di-tert-butylphosphan), jedoch nie der unumgesetzte Platin-Olefinkomplex gefunden worden ist. Zum anderen zeigt das ^1H -NMR-Spektrum aufgrund

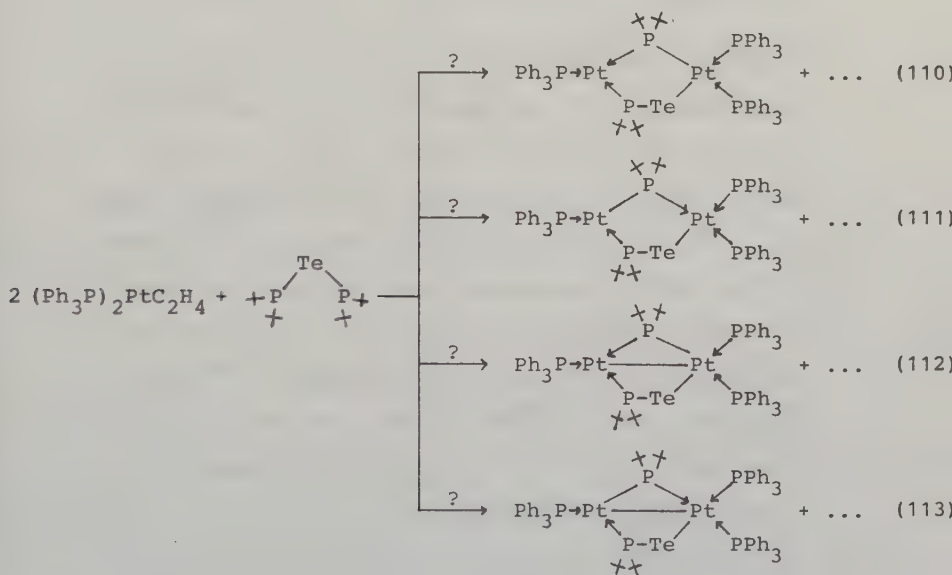
der dort gefundenen Integralverhältnisse, daß auf ein "Tellurophosphan-Äquivalent" fast zwei "Bis(triphenylphosphan)platin(0)-Äquivalente" fallen sollten. Weiterhin ist der Elementaranalyse zu entnehmen, daß das Verhältnis von Phosphor zu Tellur nicht 4:1, sondern 5:1 beträgt.

So bleibt an dieser Stelle festzuhalten, daß weder die spektroskopischen Befunde noch die Elementaranalyse für einen Vierringchelatkomples nach Gleichung (108) sprechen. Vielmehr liegt hier der Verdacht nahe, daß sich ein Mehrkernkomplex gebildet hat.

Dieses Verhalten geht einher mit der Tatsache, daß nach Hoffmann ¹¹⁹⁾ und Stone ¹²⁰⁾ das d^{10} -Fragment Bis(triphenylphosphan)platin(0) isolobal einem Carben ist; es sollte deshalb carbenanaloge Reaktionen eingehen. So reagiert (η^2 -Ethen)bis(triphenylphosphan)platin(0) beispielsweise mit 1-Selena-2,5-diaza-2,4-cyclopentadien-3,4-dicarbonitril nicht unter Koordination der Nitrilgruppen an das d^{10} -Platin(0)-Fragment, sondern vielmehr in einer oxidativen Insertionsreaktion von Platin(0) in die Selen-Stickstoff-Bindung ¹²¹⁾:



Von daher ist es nun denkbar, daß der Platinkomplex im Versuch 74 nicht laut Gleichung (108) reagiert, sondern daß hier eine oxidative Insertionsreaktion in die Phosphor-Tellur-Bindung stattfindet, die - nach allen bisherigen Informationen - etwa folgendermaßen aussehen könnte (Gleichung 110-113):



Nach dieser Hypothese sollten also die zwei Phosphor-
atome des Chelatliganden an Platin(0) koordiniert
sein, während sich die zweite Platinacceptoreinheit
in die Phosphor-Tellur-Bindung eingeschoben hat. In-
folgedessen bestünde sowohl am Platin(0) als auch an
Platin(II) eine 16 Elektronenkonfiguration. Aber
auch die Variante nach Gleichung (111), in der beide
Metallzentren in der formalen Oxidationsstufe +I mit

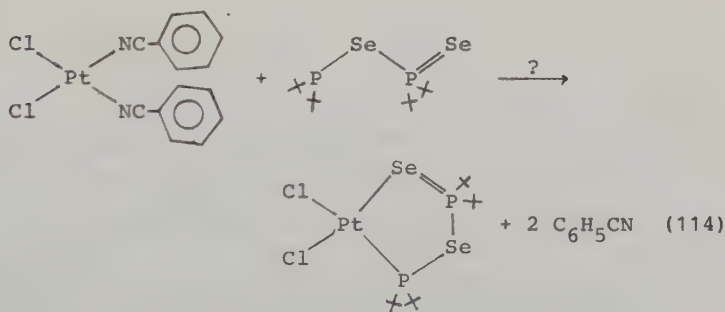
einer $15e^-$ - bzw. $17e^-$ -Konfiguration vorlägen, ist denkbar. Auch sollte die Ausbildung einer Metall-Metall-Bindung wie in Gleichung (112) und (113) gezeigt nicht ausgeschlossen werden; hier lägen die Platinatome in den formalen Oxidationsstufen +I/+III bzw. +II/+II vor und hätten eine $17e^-/17e^-$ bzw. $16e^-/18e^-$ -Konfiguration.

Dabei ist allerdings zu betonen, daß es sich bei einem Reaktionsverlauf nach den Gleichungen (110) - (113) um eine Hypothese handelt, denn es sind z.B. auch offenkettige Verbindungen oder gar Cluster denkbar. So sei an dieser Stelle erwähnt, daß $(\eta^2\text{-Ethen})\text{-bis(triphenylphosphan)platin(0)}$ in siedendem Aceton mit sich selbst zu einem Dreikern-Cluster, von dem zwei Gerüstisomere existieren, reagiert ¹²²⁾ *. Aufgrund der Reaktionsführung, der spektroskopischen Daten sowie der Elementaranalyse sollte dieser Cluster hier allerdings nicht vorliegen.

*Anmerkung: Bei dieser Veröffentlichung sind keine ³¹P-NMR-Daten angegeben. Bei schriftlicher Anfrage teilte der Autor mit, daß ihm diese Daten auch noch nicht vorlägen.

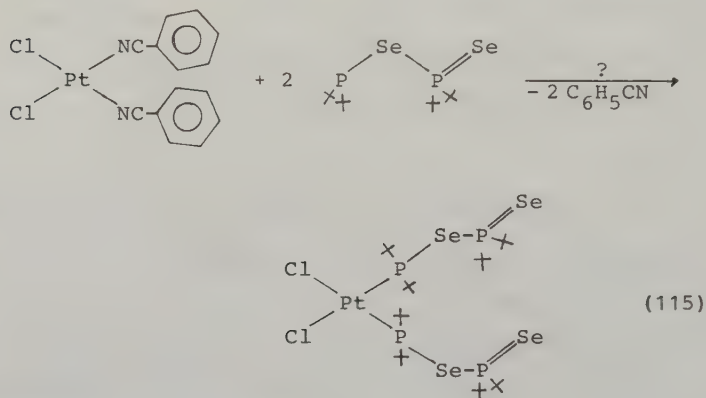
3.14.3 Umsetzung von Bis(benzonitril)dichloroplatin(II) mit Seleno(di-tert-butylphosphan)-(di-tert-butylselenoxophosphan)

An dieser Stelle sollte einmal die Koordinationsweise von Seleno(di-tert-butylphosphan) (di-tert-butylselenoxophosphan) an einem Pt(II)-Acceptor untersucht werden. So war zunächst zu überprüfen, ob die Ausbildung eines Chelatkomplexes mit einem PtPSePSe-Fünfring möglich ist:



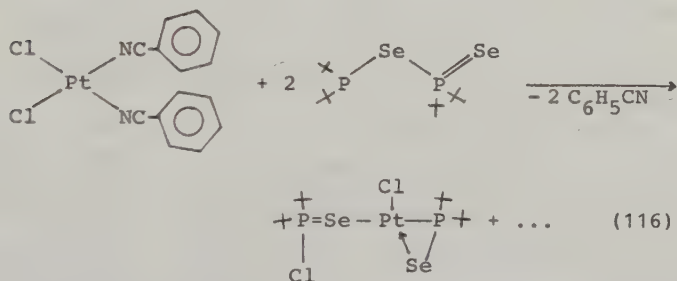
Bei der Durchführung des Experiments (Versuch 75) zeigte sich jedoch, daß bei einem Molverhältnis der Edukte von 1:1 das Diphosphan zwar völlig, der Bis(benzonitril)dichloroplatin(II)-Komplex hingegen nur etwa zur Hälfte umgesetzt worden ist. So ist zu diesem Reaktionsgemisch noch einmal dieselbe der eingesetzten Menge Diphosphan hinzugefügt worden. Nach Beendigung der Reaktion ist auf spektroskopischen Wege keines der Edukte mehr zu finden,

außerdem zeigt die ^{31}P -Resonanz, daß - gegenüber dem 1:1-Umsatz - auch keine neuen Signale hinzugekommen sind, so daß von daher nicht mehr von einem Reaktionsgeschehen nach Gleichung (114) auszugehen ist. Vielmehr ist an dieser Stelle anzunehmen, daß sich das Diphosphan wie ein einzähniger Ligand verhält:



Wie jedoch auf chromatographischem Wege festzustellen ist, liegen insgesamt drei verschiedene Produkte vor (75a, 75b, 75c). Eines dieser Produkte (75a) läßt sich dabei durch Sublimation bei 70°C im Hochvakuum von den beiden übrigen trennen; es handelt sich um Di-tert-butyl(chlor)selenoxophosphan. Der Sublimationsrückstand wiederum wird mit Hilfe der HPLC getrennt. Man erhält so zwei gelbe Feststoffe (75b und 75c), die laut ^{31}P -Resonanz in einem Mengenverhältnis von etwa 7:1 vorliegen.

Dabei sollte - um allen im folgenden noch aufzuführenden spektroskopischen und analytischen Daten gerecht zu werden - für das Hauptprodukt (75b) als Hypothese zunächst etwa folgender Reaktionsverlauf (116) angenommen werden:



So sind im ^1H -NMR-Spektrum zwei pseudo-Dublett-Signale mit einem Integralverhältnis von etwa 1:1 bei $\delta = 1,2$ und $\delta = 1,5$ ppm zu finden; die Kopplungskonstanten betragen $\pm 17,5$ Hz bzw. $\pm 17,0$ Hz.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheinen zwei Singulett-Signale. Das eine liegt bei $\delta = 140,5$ ppm und ist von Platin-Satelliten flankiert, wobei $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt}) = \pm 4001$ Hz ist. Zum anderen findet sich ein Singulett bei $\delta = 107,5$ ppm, das ebenfalls von Platin-Satelliten umgeben ist. Die $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplung beträgt etwa ± 266 Hz.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind zwei Dubletts etwa gleicher Intensität bei $\delta = 26,5$ ppm sowie bei $\delta = 29,0$ ppm zu sehen; N ist mit $\pm 2,7$ Hz bzw. $\pm 5,6$ Hz anzugeben.

Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/e = 714$, die relative Intensität beträgt 17 %. Dabei stimmt das dort gefundene Isotopenmuster recht gut mit dem berechneten, das in der Abbildung 14 dargestellt ist, überein. Die Fragmentierung erfolgt dabei unter Abspaltung aller tert-Butylgruppen sowie beider Chloratome bevor schließlich Selen abgespalten wird.

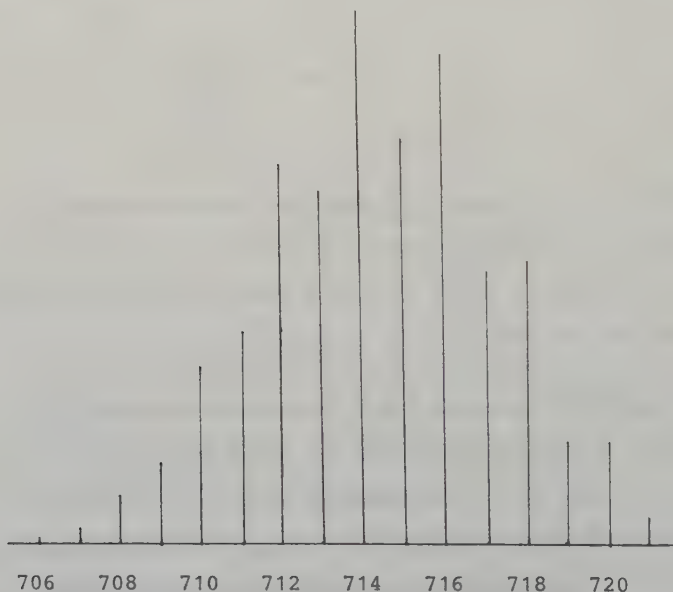


Abb. 14: Berechnetes Isotopenmuster für $C_{16}H_{36}Cl_2P_2Pt_1Se_2$

Das IR-Spektrum zeigt im Pt-Cl-Valenzschwingungsbereich nur eine Bande bei 310 cm^{-1} . Das deutet darauf hin, daß - wie hier angenommen - das Metall nur ein Chloratom gebunden enthält. Die sehr intensiven Ban-

den bei 590 cm^{-1} und 435 cm^{-1} sollten den P-Se- und P-Cl-Schwingungen zuzuordnen sein.

Obwohl die Verbindung laut HPLC, ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum in reiner Form vorliegen sollte, zeigt die Elementaranalyse nun allerdings - besonders im Falle des Phosphors - noch recht erhebliche Abweichungen (siehe Tabelle im experimentellen Teil) von den erwarteten Werten. Während für Kohlenstoff und Wasserstoff die gefundenen Werte um 1,03 % bzw. um 0,34 % über den berechneten liegen (das entspricht einem Fehler von 3,8 % bzw. 0,7 %), werden für Chlor, Platin und Selen zu niedrige Werte gefunden (die Fehler liegen bei 9,3 %, 7,0 % und 8,9 %). Für Phosphor hingegen wird ein wesentlich zu hoher Wert gefunden, der Fehler beträgt hier 37,1 %.

Weiterhin zeichnet sich das Produkt durch gute Löslichkeit im Dichlormethan aus, in Toluol und Pentan ist sie hingegen nur mäßig bzw. gering. Der Schmelzpunkt liegt bei 249°C .

Das zu 75b entstandene Nebenprodukt 75c zeigt im ^1H -NMR-Spektrum zwei Dublett-Signale bei $\delta = 1,2\text{ ppm}$ und $\delta = 1,5\text{ ppm}$; die Kopplungskonstanten betragen $\pm 17,0\text{ Hz}$ bzw. $\pm 15,5\text{ Hz}$. Die Integrale beider Dubletts verhalten sich etwa wie 1:1.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum finden sich zwei Singulett-Signale bei $\delta = 90,7\text{ ppm}$ und $\delta = 104,1\text{ ppm}$, die in einem

Intensitätsverhältnis von etwa 3:1 stehen. Beide Signale sind von Satelliten flankiert, die aufgrund ihrer Intensität offensichtlich von einer Platin-Phosphor-Kopplung herrühren; die Kopplungskonstanten betrag 145 Hz bzw. 299 Hz und sollten einer ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplung über zwei oder gar drei Bindungen zuzuschreiben sein. ^{77}Se -Satelliten sind hingegen nicht zu finden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt lediglich zwei nicht aufgespaltene Signale bei $\delta = 26,2$ ppm und bei $\delta = 28,2$ ppm.

Im IR-Spektrum findet sich jetzt keine Bande mehr, die auf eine Pt-Cl-Schwingung hindeutet.

Im Massenspektrum erscheint das Signal mit dem höchsten m/e-Verhältnis bei 900 mit einer relativen Intensität von 1,5 %. Hierbei handelt es sich aufgrund des Isotopenmusters offensichtlich um eine Verbindung, die ein Platin- und drei Selenatome enthält. In der Abbildung 15 ist einmal das experimentelle dem berechneten Isotopenmuster für $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{P}_4\text{Pt}_1\text{Se}_2$ gegenübergestellt. Möglicherweise handelt es sich jedoch bei dieser Signalgruppe noch nicht einmal um das Molekülion, da die Elementaranalyse zeigt, daß das Verhältnis von Platin zu Selen 1:5,0 betragen sollte. Außerdem impliziert die für die Berechnung des Isotopenmusters verwendete Summenformel, daß bereits zwei Isobutengruppen abgespalten worden sind.

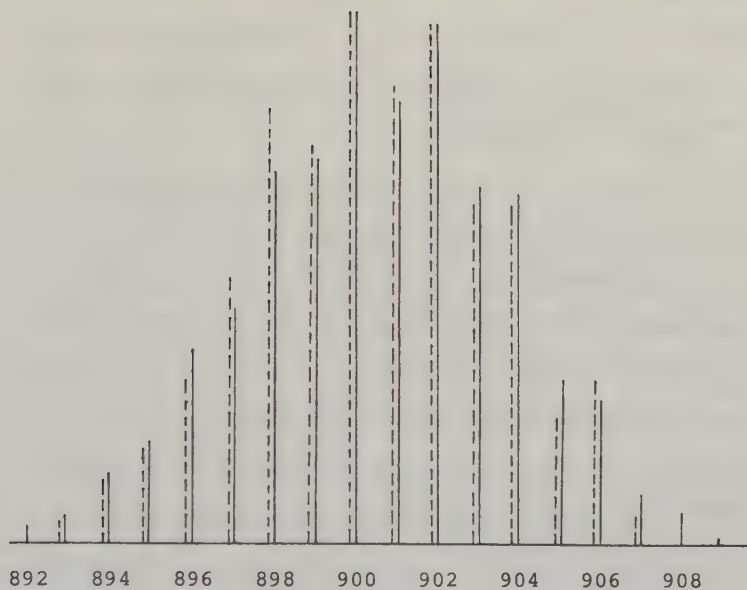


Abb. 15: Experimentelles Spektrum (---)

Berechnetes Isotopenmuster für $C_{24}H_{56}P_4Pt_1Se_3$
(—)

Ferner werden in der Elementaranalyse - wie auch schon aus dem IR-Spektrum zu vermuten war - nur Spuren (0,36 %) von Chlor gefunden. Auf der anderen Seite ist ihr zu entnehmen, daß das Verhältnis von Platin zu Phosphor nur etwa 1:3 beträgt. Zur Elementaranalyse ist allerdings anzumerken, daß die Summe aller Prozentzahlen nicht wie erwartet 100 % - es sind alle in Frage kommenden Elemente bestimmt worden - beträgt, sondern nur 84,35 %. Nun liegt von daher

der Verdacht nahe, daß noch Sauerstoff zugegen ist. Bezieht man jedoch die Differenz von 15,65 % auf Sauerstoff, so würde sich ein Platin-Sauerstoffverhältnis von 1:17,5 ergeben, was letztlich für recht unwahrscheinlich gehalten wird.

Somit läßt sich an dieser Stelle zusammenfassend feststellen, daß bei der Verbindung 75c, die nach dem bisher gesagtem als "Pt(PBu-t₂)₃Se₅" anzusehen ist, keine Pt-P-Bindungen vorliegen, sondern daß das Platin offenbar über Selen koordiniert ist. Dennoch muß an dieser Stelle die genaue Zusammensetzung und Konstitution des im Versuch 75 entstandenen Nebenproduktes 75c noch offenbleiben.

4.0.0 Experimenteller Teil

4.1.0 Allgemeines

Sofern nicht anders erwähnt wurden alle Versuche unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem (Kupfer-Katalysator, Phosphorpentoxid, Kieselgel) Argon ausgeführt; zum Teil war auch auf Lichtausschluß zu achten. Vor jedem Versuch wurden die Apparaturen im Hochvakuum sorgfältig evakuiert. Bei besonders empfindlichen Verbindungen ist zusätzlich noch mit einem Heißluftföhn erwärmt worden.

Die verwendeten Lösungsmittel sind mit den entsprechenden Trocknungsmitteln ¹²³⁾ mehrere Tage vorgetrocknet worden. Daraufhin sind sie in einer Umlaufapparatur unter Argonatmosphäre über einem geeigneten Trocknungsmittel ¹²³⁾ 3 - 4 h unter Rückfluß erhitzt worden. Erst dann wird destilliert und zur Aufbewahrung unter Argon in braune Flaschen gefüllt.

Es soll ferner an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die in dieser Arbeit dargestellten und eingesetzten Phosphane zum Teil recht pyrophor sind. Ferner können bei allen Verbindungen des Phosphors mit Selen oder Tellur leicht flüchtige Phosphane, Selen- oder Tellurwasserstoff entstehen, die extrem giftig sind ¹²⁴⁾; außerdem treten bei den hier durchgeführten Umsetzungen mit Methylierungsreagenzien

die entsprechenden Methylhalogenide in Erscheinung, die ebenfalls sehr giftig sind ¹²⁴⁾. Daher darf nur unter gut ziehenden Abzügen gearbeitet werden.

4.2.0 Ausgangsverbindungen

Für die Synthese der Organophosphor-, -tellur- und -selenverbindungen wurden Isopropyl- und tert-Butylchlorid, Phosphortrichlorid, Magnesiumspäne, elementares Selen und Tellur, sowie die Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium kommerziell bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Zur Darstellung der Komplexverbindungen sind Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl, Nickeldibromid, Nickeldichloridhexahydrat, Dimethoxyethannickeldichlorid, Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), Palladiumdichlorid, Bis(benzonitril)dichloropalladium(II), Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II), Platindichlorid, Bis(benzonitril)dichloroplatin(II) kommerziell bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt worden. Ferrocen und Nickelocen standen im Arbeitskreis zur Verfügung und sind nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert worden ¹²⁵⁾.

Für Reaktivitätsuntersuchungen an in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen sind weiterhin elementarer Schwefel, Methyljodid, Benzylchlorid, Trimethyloxonium-hexafluoroantimonat, Methyllithium, Kaliumthiocyanat, Lithiumtriethylborhydrid, Kalium-

oxalat-Monohydrat, Silbersulfat und Ethen kommerziell bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt worden. Zinndichlorid stand im Arbeitskreis zur Verfügung und ist nach einer bekannten Literaturvorschrift synthetisiert worden ¹²⁶⁾.

4.3.0 Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Darstellung von Chlordiisopropylphosphan

Ansatz: a) 24,3 g (1,00 mol) Magnesium
78,5 g (1,00 mol) Isopropylchlorid
66,8 g (0,50 mol) Phosphortrichlorid

b) 24,3 g (1,00 mol) Magnesium
78,5 g (1,00 mol) Isopropylchlorid
71,4 g (0,52 mol) Phosphortrichlorid

c) 36,5 g (1,50 mol) Magnesium
117,8 g (1,50 mol) Isopropylchlorid
100,3 g (0,73 mol) Phosphortrichlorid

a) In einem 2 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler sowie einem Claisen-Aufsatz mit einem 500 ml Tropftrichter, der mit 400 ml Ether gefüllt ist, und einem 100 ml Tropftrichter, gefüllt mit 78,5 g (91,4 ml, 1 mol) Isopropylchlorid, werden zu 24,3 g Mg-Späne (1 mol) zunächst etwa 30 ml Ether und 10 ml Isopropylchlorid gegeben. Das Anspringen der Grignard-

Lösung wird durch Zugabe einiger Iodkristalle erreicht. Nun wird unter Rühren jeweils soviel Isopropylchlorid und Ether hinzugesetzt, daß die Reaktionslösung gelinde siedet.

Nachdem alles hinzugegeben ist, wird noch etwa 1 h unter Rückfluß erhitzt.

Die so erhaltene Grignard-Lösung wird nun in einem 500 ml Tropftrichter umgefüllt und bei -40°C (Aceton/Trockeneis-Kühlung) zu 68,8 g (43,8 ml, 0,5 mol) PCl_3 in einem 2 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler getropft.

Nun läßt man auftauen und erhitzt anschließend noch 45 min. unter Rühren zum gelinden Sieden.

Nach dem Abkühlen werden KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler entfernt und stattdessen eine Destillierbrücke mit einem 2 l Rundkolben als Vorlage angebracht. Daraufhin wird die Vorlage mit flüssigem Stickstoff gekühlt und bei einem Vakuum von etwa 0,1 mbar destilliert. Sind das Lösungsmittel sowie die leichter flüchtigen Bestandteile abgezogen, wird der Kolben mit Hilfe einer Heizpilzhaut ausgeheizt. Die Temperatur sollte etwa 200°C betragen. - Daraufhin wird nach dem Auftauen der eingefrorenen flüssigen Produkte zunächst der Ether aus der Vorlage bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend wird der Rückstand über eine 20 cm Vigreux-Kolonne unter vermindertem Druck bei 18 mbar rektifiziert.

Man erhält so 3,0 g einer Vorlauffraktion bis 50°C sowie das gewünschte Produkt bei einer Siedetemperatur von 51° - 53°C.

Zurück bleibt eine gelbe, zähe Masse.

Die Ausbeute beträgt 54,3 g (356 mmol) entsprechend 71 % der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 1,1$ (D, D; Methylprotonen) ppm

$$^3\text{J} (^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$$

$$^3\text{J} (^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 13 \text{ Hz}$$

$\delta = 1,5 - 2,6$ (M; Methinprotonen) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 17,5$ (D; β -C-Atom) ppm

$$^2\text{J} (^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 14,6 \text{ Hz}$$

$\delta = 29,0$ (D; α -C-Atom) ppm

$$^1\text{J} (^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 30,9 \text{ Hz}$$

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4): $\delta = 133$ ppm

b) Hier wird wie unter a) verfahren, nur daß statt 0,50 mol jetzt 0,52 mol Phosphortrichlorid eingesetzt werden. Die Ausbeute beträgt hier 49,6 g entsprechend 65 % der Theorie.

c) Es wird auch hier wie unter a) verfahren. Allerdings wird jetzt anteilmäßig etwas weniger Phosphortrichlorid eingesetzt, nämlich 0,73 mol.

Die Ausbeute beträgt dann 83,6 g entsprechend 75 % der Theorie.

Versuch 2: Darstellung von Tetraisopropyldiphosphan

Ansatz: a) 40,9 g (268,2 mmol) Chlordiisopropyl-
phosphan

10,5 g (268,2 mmol) Kalium

b) 34,7 g (227,6 mmol) Chlordiisopropyl-
phosphan

8,9 g (227,6 mmol) Kalium

40,9 g (268,2 mmol) Chlordiisopropylphosphan werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer in etwa 125 ml Toluol aufgenommen und gerührt. Sodann wird unter Rückfluß erhitzt und 10,5 g (268,2 mmol) Kalium in kleinen Portionen hinzugegeben. Die Lösung verfärbt sich dabei gelblich und wird immer viskoser. Nachdem alles Kalium hinzugegeben ist, erhitzt man noch über Nacht unter Rückfluß und rührt.

Nun werden bei Raumtemperatur zunächst das Lösungsmittel sowie weitere leichter flüchtige Bestandteile des Reaktionsgemisches im Hochvakuum abgezogen und in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben aufgefangen. Daraufhin wird bei hoher Temperatur ($\approx 300^{\circ}\text{C}$) mit Hilfe einer Heizpilzhäube etwa 5-6 h lang im Hochvakuum ausgeheizt und die flüchtigen Produkte wiederum - wie zuvor - ausgefroren.

Die so erhaltenen Produkte werden jetzt fraktioniert destilliert. Dabei erhält man bei einem Druck von

10 mbar Fraktionen bei 25 - 40°C, bei 45 - 50°C sowie die Produktfraktion bei 122° - 124°C.

Die Ausbeute beträgt 20,8 g entsprechend 66 % der Theorie.

In b) wird ebenso wie unter a) verfahren. Man erhält hier 18,7 g des gewünschten Produktes entsprechend einer Ausbeute von 70 % der Theorie.

Eigenschaften:

Sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche, farblose Flüssigkeit, die sich bei Zellstoffkontakt selbst entzündet.

Der Siedepunkt beträgt 122° - 124°C bei 10 mbar.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 1,1$ (Pseudo-Triplett der Methylprotonen; $(\text{AM}_6\text{X})_2^-$ Typ) ppm
 $\delta = 1,4 - 2,2$ (M; Methinprotonen) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 21,0 - 22,6$ (M; α - und β -C-Atome) ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4): $\delta = -12,5$ ppm

Versuch 3: Reaktion von Tetraisopropyldiphosphan mit Tellur

Ansatz: 7,0 g (29,9 mmol) Tetraisopropyldiphosphan
7,0 g (54,9 mmol) Tellur

In einen 25 ml Rundkolben werden zu 7,0 g Tetraisopropyldiphosphan in etwa 10 ml Toluol 7,0 g Tellur gegeben und 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Dabei tritt schon bei der Zugabe des Tellurs eine spontane Grünfärbung auf.

Nun wird die Reaktionslösung vom unumgesetzten Tellur abdekantiert und das Toluol im Hochvakuum abgezogen.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4): $\delta = +53,8$ ppm

[Tellurobis(di-isopropylphosphan)]

$\delta = -11,8$ ppm

[Tetraisopropyldiphosphan]

Versuch 4:

Die nach Versuch 3 erhaltene Reaktionsmischung wird mit etwa 10 ml Toluol sowie 5,6 g (43,9 mmol) Tellur versetzt und nochmals 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch zeigt mit denselben Intensitäten wie unter Versuch 3 ein identisches ^{31}P -NMR-Spektrum.

Versuch 5:

Dieses nach Versuch 4 erhaltene Reaktionsgemisch wird nun noch einmal auf 70°C erwärmt und 3 d gerührt. Wiederum erhält man ein Spektrum wie unter Versuch 3. Nun wird abdekantiert und um etwa $1/3$ des bisherigen Volumens eingeeengt.

Versuch 6: Darstellung von Natriumtellurid

Ansatz: 0,44 g (19,1 mmol) Natrium

1,22 g (9,6 mmol) Tellur

Die Synthese wird in flüssigem Ammoniak bei strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt.

Unter Kühlung mit einem Aceton/Trockeneis-Kältebad werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer ca. 80 ml NH_3 , das über zwei mit KOH gefüllte Trockentürme geleitet wird, einkondensiert. 0,44 g Natrium werden nun - in kleine Stücke geschnitten - im Ammoniak aufgelöst; es entsteht sofort eine tiefblaue Lösung, die noch etwa 10 min. gerührt wird.

Jetzt werden - wegen der stark exothermen Reaktion - in kleinen Portionen 1,22 g Tellur unter Rühren hinzugegeben.

Nachdem alles Tellur hinzugegeben ist - die Lösung ist nun heller, fast farblos geworden -, wird noch etwa 15 min. bei ca. -75°C weitergerührt. Danach entfernt man das Kühlbad und läßt das Ammoniak über Nacht über einen mit KOH gefüllten Trockenturm entweichen.

Versuch 7: Darstellung von Tellurobis(di-isopropylphosphan)

Ansatz: a) 1,7 g (9,6 mmol) Natriumtellurid

3,0 g (19,2 mmol) Chlordiisopropyl-
phosphan

(Molverhältnis $\text{Na}_2\text{Te} : \text{i-Pr}_2\text{PCl} = 1 : 2$)

b) 5,7 g (32,8 mmol) Natriumtellurid
10,0 g (65,6 mmol) Chlordiisopropyl-
phosphan
(Molverhältnis $\text{Na}_2\text{Te} : \text{i-Pr}_2\text{PCl} = 1 : 2$)

c) 11,7 g (67,5 mmol) Natriumtellurid
13,8 g (90,0 mmol) Chlordiisopropyl-
phosphan
(Molverhältnis $\text{Na}_2\text{Te} : \text{i-Pr}_2\text{PCl} = 1 : 1,3$)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden zu 11,7 g des nach Versuch 6 frisch hergestellten Natriumtellurids bei Raumtemperatur 13,8 g Chlordiisopropylphosphan in 50 ml Toluol hinzugegeben. Es tritt eine leichte Erwärmung auf.

Nun wird noch über Nacht gerührt und auf 50°C (Ölbadtemperatur) erwärmt.

Die so entstandene gelbe Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend vom Bodensatz abfiltriert. Sodann wird auf etwa $\frac{1}{3}$ des Volumens eingeeengt und etwa 10 ml n-Pentan hinzugegeben. Die Kristallisation erfolgt bei -18°C auch nach Wochen nur zögernd, und es können lediglich wenige Kristalle des gewünschten Produktes erhalten werden.

Eigenschaften:

Lichtempfindliche sowie extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche gelbe Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 0,5 - 1,2$ (M; Methylprotonen)
ppm

$\delta = 1,3 - 2,0$ (M; Methinprotonen)
ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 21,5 - 23,8$ (M; β -C-Atome) ppm
 $\delta = 26,2$ (pseudo-T; α -C-Atome) ppm
N = $\pm 23,9$ Hz

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4): $\delta = +53,8$ ppm
 $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{125}\text{Te}) = \pm 420$ Hz

$^{125}\text{Te-NMR}$ (C_6D_6 , Ditolylditellurid): $\delta = -706$ (T) ppm
 $\text{J}(^{125}\text{Te}^{31}\text{P})$
= ± 420 Hz

Elementaranalyse

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{Te}_1$

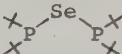
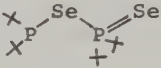
Molmasse: 361,904

	% C	% H	% Te
gefunden:	39,21	7,52	35,70
berechnet:	39,82	7,80	35,26

Versuch 8, 9, 9a: Umsetzung von Tetra(tert-butyl)di-
phosphan mit Selen

Versuch 8: In einem 50 ml Rundkolben werden 4,350 g
(15,0 mmol) Tetra(tert-butyl)diphosphan in 10 ml
Toluol aufgenommen und mit 1,118 g (14,2 mmol) Selen
versetzt. - Nun wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt.
Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird zur Charak-
terisierung zunächst nicht weiter aufgearbeitet.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4)

Verschiebung [ppm]	rel. Intensität [%]	Zuordnung
39,9	87,2	
91,9	100	
94,0		
96,2		
109,0	60,5	
111,3		

Versuch 9: Zum obigen Reaktionsgemisch werden noch 1,200 g (15,2 mmol) Selen hinzugegeben und nochmals 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand noch 2 h im Hochvakuum bei 40°C getrocknet.

Der so erhaltene Rückstand wird in Ether/Pentan gelöst und im Kühlschrank bei 5°C zur Kristallisation gebracht.

Man erhält so 6,19 g Seleno(di-tert-butylphosphan)-(di-tert-butylselenoxophosphoran) als schwach gelbe Kristalle. Das entspricht einer Ausbeute von 92 % der Theorie.

Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Produktes beträgt 108°C.

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
337	39,0	M ⁺ - (t-Bu) - Se
313	18,1	M ⁺ - (t-Bu) - Se
257	47,8	M ⁺ - (t-Bu) - Se - Se
201	64,1	M ⁺ - (t-Bu) - 2 Se - Se
169	59,2	M ⁺ - (t-Bu) - 2 Se - Se - P-H
145	8,8	M ⁺ - (t-Bu) - 3 Se - Se
89	68,3	M ⁺ - (t-Bu) - 2 Se - 2 Se - P-H
57	100	t-Bu

Elementaranalyse

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{Se}_2$

Molmasse: 448,358

	% C	% H	% Se
berechnet:	42,86	8,10	35,22
gefunden:	43,09	7,80	35,75

Versuch 9a: 2,310 g (7,97 mmol) Tetra(tert-butyl)di-phosphan werden in 25 mol Pentan gelöst, mit 503 mg (6,37 mmol) Selen versetzt und anschließend 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird zur Charakterisierung nicht weiter aufgearbeitet.

^{31}P -NMR (Pentan/ C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4)

Verschiebung rel. Intensität Zuordnung

[ppm]	[%]	
39,2	100	$\begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} - \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array}$
92,0	12,2	$\begin{array}{c} \times \quad \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} - \text{Se} - \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \times \quad \times \quad \times \end{array}$
94,1		
96,2		
109,1	24,8	$\begin{array}{c} \times \quad \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} - \text{Se} - \text{P} = \text{Se} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \times \quad \times \quad \times \end{array}$
111,4		

Zum obigen Reaktionsgemisch werden noch 720 mg (9,12 mmol) Selen gegeben und nochmals 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter Versuch 9 angegeben.

Man erhält so 3,180 g Seleno(di-tert-butylphosphan)-(di-tert-butylselenoxophosphan). Das entspricht einer Ausbeute von 89% der Theorie.

Versuch 10: Darstellung von 2,4-Di-tert-butyl-2,4-diselenoxo-1,3,2,4-diselenadiphosphetan

In einen 25 ml Einhalskolben mit Magnetrührer werden unter Eis-Wasserbad-Kühlung 0,83 g (3,54 mmol) Tert-butylbis(trimethylsilyl)phosphan mit 10 ml Toluol versetzt und gerührt. Nun werden in 10 %igem Überschuß 0,92 g (11,68 mmol) Selen hinzugegeben. Während sich die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wird noch 2 d weitergerührt. Daraufhin wird vom unumgesetzten Selen abdekantiert und die so erhaltene Lösung im Hochvakuum zur Trockene eingeeengt. Anschließend wird mit 3 mal 10 ml Pentan gewaschen und noch 3 h im Hochvakuum bei 40°C getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Dichlormethan umkristallisiert.

Man erhält so 1,18 g orange Kristalle. Das entspricht 68 % der Theorie.

Der Schmelzpunkt des Produktes beträgt 249°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2 , C_6D_6 , TMS): $\delta = 0,8$ (pseudo-D;
N = $\pm 21,5$ Hz) ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2 , C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4): $\delta = 65,3$ (S) ppm

IR (KBr)

2980(m), 2970(m), 2910(s), 2900(Sch), 2850(s),
1460(m), 1450(Sch), 1380(s), 1360(m), 1170(s),
1010(s), 800(s), 600(s), 510(sst), 380(s)

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
494 (M ⁺)	3,7	$ \begin{array}{c} \text{Se}=\text{P}-\text{Se}-\text{X} \\ \text{X}-\text{Se}-\text{P}=\text{Se} \end{array} $
438	2,9	M ⁺ - C ₄ H ₈
414	1,9	M ⁺ - Se
382	0,9	M ⁺ - 2 C ₄ H ₈
358	3,8	M ⁺ - C ₄ H ₈
		- Se
302	2,4	M ⁺ - 2 C ₄ H ₈
		- Se
279	3,6	M ⁺ - C ₄ H ₈
		- 2 Se
256	9,6	M ⁺ - 3 Se
248	6,3	M ⁺ - C ₄ H ₈
		- P-H
		- 2 Se
222	1,6	M ⁺ - 2 C ₄ H ₈
		- 2 Se
200	24,1	M ⁺ - C ₄ H ₈
		- 3 Se
168	4,3	M ⁺ - C ₄ H ₈
		- P-H
		- 3 Se
111	15,8	M ⁺ - 2 C ₄ H ₉
		- P
		- 3 Se
57	100	C ₄ H ₉

Elementaranalyse

Summenformel: $C_8H_{18}P_2Se_4$

Molmasse: 492,033

	% C	% H	% Se
gefunden:	19,32	3,59	63,90
berechnet:	19,53	3,69	64,19

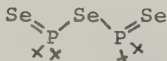
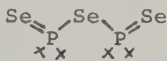
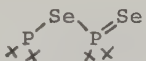
Versuch 11: Reaktion von Tetra(tert-butyl)diphosphan mit Selen (Molverhältnis 1:3)

Versuch 12: Darstellung von Diseleno-1,2-bis(di-tert-butylselenoxophosphan)

Versuch 11: In einem 50 ml Einhalskolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer werden 2,95 g (10,2 mmol) Tetra(tert-butyl)diphosphan sowie 2,39 g (30,3 mmol) Selen mit 25 ml Ether versetzt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht dabei zunächst nur das im Versuch 8 beschriebene Seleno(di-tert-butylphosphan)(di-tert-butylselenoxophosphan).

Versuch 12: Nun wird noch 2 d unter Rückfluß erhitzt und gerührt und anschließend im Hochvakuum zur Trockene eingeengt.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4) des Rohproduktes:

Chem. Verschiebung	rel. Int. [%]	Kopplung $J(^{31}\text{P}^{77}\text{Se})$ [Hz]	Zuordnung
119,3	100	$\pm 404; \pm 798$	
116,9	94,3	$\pm 384; \pm 751$	
111,8			
109,6		$\pm 231;$	
96,5	47,3	$\pm 368; \pm 762$	
94,4			

Der so erhaltene Rückstand wird zweimal aus Toluol bei -18°C umkristallisiert.

Man erhält so 2,00 g Diseleno-1,2-bis(di-tert-butylselenoxophosphoran) als rot-orange Kristalle. Das entspricht eine Ausbeute von 32 % der Theorie bezogen auf die eingesetzte Menge an Tetra(tert-butyl)diphosphan.

Der Schmelzpunkt liegt bei 140°C .

^1H -NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta = 1,38$ (pseudo-D; $N = \pm 18$ Hz) ppm

^{13}C -NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta = 28,7$ (β -C-Atome)

$\delta = 43,8$ (pseudo-D; α -Atome)

$N = \pm 20,8$ Hz

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4)

$\delta = 116,9$ (S) ppm

$J(^{31}\text{P}^{77}\text{Se}) = \pm 751$ Hz

$J(^{31}\text{P}^{77}\text{Se}) = \pm 384$ Hz

IR (KBr)

2975 (Sch), 2960 (sst), 2940 (Sch), 2920 (st), 2900 (Sch),
2860 (m), 1470 (Sch), 1460 (sst), 1385 (m), 1360 (st),
1260 (s), 1165 (sst), 1015 (st), 930 (s), 800 (st),
600 (m), 590 (Sch), 515 (sst), 470 (st)

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
608 (M^+)	3,4	$\begin{array}{c} \text{Se} \quad \text{Se-Se} \quad \text{Se} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \quad \quad \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{X} \quad \text{X} \quad \text{X} \quad \text{X} \end{array}$
551	0,9	$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$
528	2,4	$\text{M}^+ - \text{Se}$
495	0,6	$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$
		$- \text{C}_4\text{H}_8$
471	3,1	$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$
		$- \text{Se}$
450	1,3	$\text{M}^+ - 2 \text{ Se}$
415	3,9	$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$
		$- \text{Se}$
		$- \text{C}_4\text{H}_8$
393	27,4	$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$
		$- 2 \text{ Se}$
337	21,7	$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$
		$- 2 \text{ Se}$
		$- \text{C}_4\text{H}_8$

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
305	14,0	M ⁺ - C ₄ H ₉ - 2 Se - C ₄ H ₈ - P-H
249	26,3	M ⁺ - C ₄ H ₉ - 2 Se - 2 C ₄ H ₈ - P-H
169	26,4	M ⁺ - C ₄ H ₉ - 3 Se - 2 C ₄ H ₈ - P-H
89	12,1	(C ₄ H ₉)PH ₂
57	100	C ₄ H ₉

Elementaranalyse

Summenformel: C₁₆H₃₆P₂Se₄

Molmasse: 606,278

	% C	% H	% Se
gefunden:	31,88	5,80	51,80
berechnet:	31,70	5,99	52,09

Versuch 13: Reaktion von Tetra(tert-butyl)diphosphan mit Selen (Molverhältnis 1:8)

In einem 50 ml Einhalskolben mit Rückflußkühler und Magnetührer werden 470 mg (1,62 mmol) Tetra(tert-

butyldiphosphan in 20 ml Toluol aufgenommen und gerührt. Nun werden 1028 mg (13,02 mmol) Selen hinzugegeben und unter Rückfluß erhitzt. Nach 2 d wird die Reaktion abgebrochen, vom überschüssigen Selen abdekantiert und diese erhaltene Lösung im Hochvakuum zur Trockene eingeengt.

Die Umkristallisation aus Toluol bei -18°C liefert 845 mg Diseleno-1,2-bis(di-tert -butylselenoxophosphoran). Das entspricht einer Ausbeute von 86 %.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4):

$$\delta = 116,9 \text{ (S) ppm}$$

$$J(^{31}\text{P}^{77}\text{Se}) = \pm 750 \text{ Hz}$$

$$J(^{31}\text{P}^{77}\text{Se}) = \pm 380 \text{ Hz}$$

Massenspektrum: 608 (M^+ , 10,3 %)

Versuch 14: Darstellung von Natriumselenid

Die Darstellung des Natriumselenids erfolgt analog der auf unter Versuch 6 beschriebenen Synthese des Natriumtellurids. Im Unterschied zu Versuch 6 wird hier allerdings am Schluß noch eine Ultraschallbehandlung (30 min.) des Natriumselenids durchgeführt.

Ansatz: a) 1,15 g (50,0 mmol) Natrium

1,97 g (25,0 mmol) Selen

b) 1,50 g (65,2 mmol) Natrium

2,57 g (32,6 mmol) Selen

- c) 1,46 g (63,6 mmol) Natrium
2,51 g (31,8 mmol) Selen

Ausbeute: quantitativ

Versuch 15, 16: Darstellung von Selenobis(di-tert-butylphosphan)

- Ansatz: a) 3,12 g (25,0 mmol) Natriumselenid
9,03 g (50,0 mmol) Di-tert-butyl-
(chlor)phosphan
- b) 4,07 g (32,6 mmol) Natriumselenid
12,80 g (70,9 mmol) Di-tert-butyl-
(chlor)phosphan
- c) 3,97 g (31,8 mmol) Natriumselenid
11,46 g (63,5 mmol) Di-tert-butyl-
(chlor)phosphan

Versuch 15: 3,12 g des nach Versuch 14 bereiteten Natriumselenids werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Rückflußkühler in etwa 30 ml Toluol suspendiert und gerührt. Nun werden innerhalb 10 min. 9,03 g Di-tert-butyl(chlor)phosphan gelöst in 100 ml Toluol hinzugetropft. Daraufhin wird auf 50°C erwärmt und 3 d gerührt. Es hat laut ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum bisher keine Reaktion stattgefunden.

Versuch 16: Daher wird nun auf etwa 100°C erwärmt und 3 d gerührt. Nach dem Abkühlen wird von den

festen Bestandteilen abgefrittet und die so erhaltene Lösung im Hochvakuum zur Trockene eingeengt. Die fraktionierte Kristallisation aus Toluol ergibt als 1. Fraktion bei 5°C geringe Mengen an oxidierten Spezies, während die 2. Fraktion nach Zugabe von etwas Pentan reines Selenobis(di-tert-butylphosphan) liefert. Die Ausbeute beträgt 6,83 g entsprechend 74 % der Theorie.

Der Schmelzpunkt liegt bei 129°C.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 1,30$ (pseudo-T; $N = \pm 11,5$ Hz)
ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 27,6$ ($\beta\text{-C-Atome}$) ppm
 $= 30,6$ (pseudo-D; $\alpha\text{-C-Atome}$) ppm
 $N = \pm 15,2$ Hz

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4): $\delta = 92,1$ (S) ppm
 $J(^{31}\text{P}^{77}\text{Se}) = \pm 208$ Hz

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
370 (M^+)	7,6	$\begin{array}{c} \times \text{P} \text{---} \text{Se} \text{---} \text{P} \times \\ \times \quad \quad \quad \times \end{array}$
313	6,3	$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$
257	18,3	$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$
		$- \text{C}_4\text{H}_8$
201	14,3	$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$
		$- 2 \text{ C}_4\text{H}_8$

<u>m/e</u>	<u>rel. Intensität [%]</u>	<u>Zuordnung</u>
169	3,8	M ⁺ - C ₄ H ₉ - 2 C ₄ H ₈ - P-H
146	2,1	M ⁺ - C ₄ H ₉ - 2 C ₄ H ₈ - P-H - Se
89	11,4	M ⁺ - C ₄ H ₉ - 3 C ₄ H ₈ - P-H - Se
57	100	C ₄ H ₉

Elementaranalyse

Summenformel: C₁₆H₃₆P₂Se₁

Molmasse: 369,398 g

	% C	% H	% Se
berechnet:	52,02	9,83	21,38
gefunden:	51,76	9,66	21,65

Versuch 17: Reaktion von Tetraisopropyldiphosphan mit Selen

In einem 50 ml Einhalskolben mit Magnetrührer werden 1,40 g (6,0 mmol) Tetraisopropyldiphosphan in 20 ml Toluol aufgenommen und gerührt. Nun werden 4,72 g (6,00 mmol) Selen hinzugegeben und noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die so erhaltene gelb-grüne Lösung wird zunächst nicht weiter aufbereitet.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 0,7 - 1,5$ (M; Methylprotonen)

ppm

$\delta = 1,5 - 2,6$ (M; Methinprotonen)

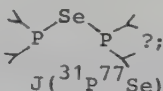
ppm

Integralverhältnis Methyl- :

Methinprotonen = 1:4,8

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4):

Chem. Verschiebung rel. Int. Zuordnung

[ppm]	[%]	
-12,7	28,0	
-10,3	9,7	
- 9,3	4,3	
- 0,6	21,1	
+43,3	2,9	
+53,7	16,0	
+56,3	2,7	
+59,0	3,5	
+63,5	11,0	
+66,8	4,5	
+69,7	100	 $J(^{31}\text{P}^{77}\text{Se}) = \pm 189 \text{ Hz}$
+71,7	11,3	
+82,7	17,5	
+84,7	5,6	
+125,3	45,8	i-Pr ₂ P(Se)Se- ?

Versuch 18: Darstellung von Chlor-di(isopropyl)-
phosphanselenid

In einen 25 ml Einhalskolben mit Magnetührer und Rückflußkühler werden zu 9,8 g (64,2 mmol) Chlor-diisopropylphosphan 5,9 g (74,7 mmol) Selen gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ist bereits nach kurzer Zeit eine Erwärmung des Reaktionsgemisches festzustellen.

Nach 6 d wird die Reaktion abgebrochen und das so erhaltene Reaktionsgemisch einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Bei 0,01 mbar und 87°C erhält man so 10,4 g Chlor-di(isopropyl)phosphanselenid als farblose Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 70 % der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 1,05$ (DD; Methylprotonen) ppm

(Die Zuordnung der $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,0$ Hz

Signale erfolgt $^3\text{J}(^1\text{H}^{31}\text{P}) = 21,0$ Hz

nach einer Näherung 1. Ordnung) $\delta = 1,7 - 2,3$ (M; Methinprotonen) ppm

Integral Methyl- : Methinprotonen = 6:1

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 % ige H_3PO_4): $\delta = 124,4$ (S) ppm

$J(^{31}\text{P}^{77}\text{Se}) = \pm 836$ Hz

Massenspektrum

m/e	rel. Int. [%]	Zuordnung
232 (M ⁺)	75,6	
190	100	M ⁺ - C ₃ H ₆
152	22,0	M ⁺ - Se
148	13,6	M ⁺ - 2 C ₃ H ₆
112	17,0	M ⁺ - 2 C ₃ H ₆ - HCl
111	30,9	M ⁺ - C ₃ H ₆ - C ₃ H ₇ - HCl
44	26,8	C ₃ H ₈

IR (Reinsubstanz):

2970 (sst), 2930 (st), 2910 (Sch), 2870 (st), 1460 (sst;b),
 1380 (st), 1360 (st), 1285 (s), 1240 (st), 1220 (m),
 1160 (m), 1100 (st), 1080 (m), 1030 (sst), 930 (st),
 880 (sst), 675 (sst), 655 (sst), 550 (sst;b), 440 (sst;b),
 385 (s), 330 (s)

Elementaranalyse

Summenformel: C₆H₁₄Cl₁P₁Se₁

Molmasse: 231,565

	% C	% H	% Se
gefunden:	31,25	5,93	33,95
berechnet:	31,12	6,09	34,10

Versuch 19: Umsetzung von Chlor-di(isopropyl)phosphanselenid mit Kalium(di-tert-butylphosphid)

In einem 25 ml Einhalskolben mit Tropftrichter werden bei 0°C (Eis-Wasserbad) zu 300 mg (1,63 mmol) Kalium(di-tert-butylphosphid) , das zuvor in 10 ml Toluol aufgeschlämmt worden ist, langsam 498 mg (2,15 mmol, 32 %iger Überschuß) Chlor-di(isopropyl)phosphanselenid getropft und 2 h bei 0°C gerührt.

Nun wird die Reaktion abgebrochen und das so entstandene Reaktionsgemisch zunächst nicht weiter aufgearbeitet.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4):

Chem. Verschiebung [ppm]	rel. Int. [%]
59,9	2,5
62,0	3,2
63,4	2,8
65,1	8,8
65,7	4,6
67,8	4,4
72,1	2,4
80,5	2,2
83,0	7,5
83,6	3,2
85,0	2,1
85,2	2,1
86,1	2,4

Chem. Verschiebung [ppm]	rel. Int. [%]
91,3	2,5
110,9	3,8
121,3	2,5
122,8	2,8
123,2	3,0
123,9	100
124,5	2,5
125,3	3,7
125,8	21,7
127,4	5,7
130,3	4,5
132,5	11,0
136,8	4,3
137,3	3,2
139,3	6,4

Versuch 20: Reaktion von Di-tert-butyl(chlor)phosphan mit Dimethylsulfoxid

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 10,39 g (57,56 mmol) Di-tert -butyl(chlor)phosphan mit 100 ml Toluol versetzt und gerührt. Nun werden innerhalb 10 min. 8,22 g (105,21 mmol) Dimethylsulfoxid hinzugetropft und anschließend auf 100°C (Ölbad) erwärmt und gerührt. Nach 2 d wird die Reaktion abgebrochen und im Hochvakuum zur Trockene eingengt.

Das so erhaltene Rohprodukt wird nicht weiter aufgearbeitet; laut ^1H -NMR beträgt die Verunreinigung dem Integral nach etwa 10 %.

^1H -NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta = 1,34$ (pseudo-D; $N = \pm 17,0$ Hz)
ppm

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4): $\delta = 92,1$ (S) ppm

Massenspektrum: $m/e = 196$ (M^+ , 28,8 %)

Versuch 21, 22, 23, 24: Reaktion von Di-tert-butyl-
-(chlor)phosphanoxid mit Natriumselenid

Versuch 21: Gemäß Versuch 14 werden aus 1,29 g (56,1 mmol) Natrium und 2,21 g (28,0 mmol) Selen 3,50 g (28,0 mmol) Natriumselenid frisch bereitet. Dazu werden schnell 11,32 g (57,6 mmol) Di-tert-butyl(chlor)phosphanoxid - gelöst in 100 ml Toluol - hinzugetropft. Anschließend wird unter Rückfluß erhitzt und gerührt.

Nach 5 d wird die Reaktion abgebrochen.

Eine Probe aus dem so erhaltenen Reaktionsgemisch zeigt nur die bekannten Daten von Di-tert-butyl-(chlor)phosphanoxid .

Versuch 22: Aus 1,06 g (46,1 mmol) Natrium und 1,82 g (23,0 mmol) Selen werden laut Versuch 14 nochmals 2,88 g (23,0 mmol) Natriumselenid frisch hergestellt.

Das unumgesetzte Di-tert -butyl(chlor)phosphanoxid aus Versuch 21 wird vom Ungelösten abdekantiert und erneut zum hier frisch bereiteten Natriumselenid hinzugetropft.

Nun erfolgt zunächst eine Ultraschallbehandlung (2 h) des Reaktionsgemisches. Anschließend wird unter Rückfluß erhitzt und gerührt.

Nach 6 d wird die Reaktion abgebrochen.

Eine Probe aus dem so erhaltenen Reaktionsgemisch zeigt wiederum nur die bekannten Daten von Di-tert -butyl(chlor)phosphanoxid.

Versuch 23: Zum Reaktionsgemisch aus Versuch 22 werden 5,3 g (52,4 mmol) Triethylamin hinzugegeben und anschließend 2 d unter Rückfluß erhitzt und gerührt.

Eine Reaktion findet nicht statt, die spektroskopischen Daten weisen lediglich auf die Ausgangsprodukte hin.

Versuch 24: Nun werden zum Reaktionsgemisch aus Versuch 23 noch 2,40 g (30,4 mmol) Selen hinzugefügt. Danach wird 4 h unter Rückfluß erhitzt und gerührt. Wiederum zeigen die spektroskopischen Befunde, daß keine Reaktion stattgefunden hat.

Versuch 25: Reaktion von Selenobis(di-tert-butylphosphan) mit Dimethylsulfoxid

In einem 25 ml Einhalskolben mit Rückflußkühler und Magnetührer werden 300 mg (0,81 mmol) Selenobis(di-tert-butylphosphan) mit 10 ml Dimethylsulfoxid versetzt und 2 d bei 60°C (Ölbad) gerührt.

Daraufhin wird im Hochvakuum zur Trockene eingeeengt, der so erhaltene Rückstand wird zunächst nicht weiter aufgearbeitet.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 1,29$ (D; $N = \pm 13,8$ Hz) ppm
 $\delta = 1,40$ (D; $N = \pm 16,3$ Hz) ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4)

$\delta = 33,0$ (S) ppm; rel. Intensität 6,1 %

$\delta = 60,3$ (S) ppm; rel. Intensität 31,4 %

$\delta = 92,1$ (S) ppm; rel. Intensität 100 %;

$J(^{31}\text{P}^{77}\text{Se}) = \pm 379,6$ Hz

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität	Zuordnung
402 (M^+)	1,4	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{P}-\text{Se}-\text{P}=\text{O} \\ \times \quad \times \\ + \quad + \end{array}$
346	6,0	$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$
289	65,2	$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$
		$- \text{C}_4\text{H}_9$
233	7,2	$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8$
		$- \text{C}_4\text{H}_9$

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
225	21,4	$M^+ - 2 C_4H_9$ - P - 2 O
169	13,7	$M^+ - 2 C_4H_9$ - C_4H_8 - P - 2 O
162	8,4	$(C_4H_9)_2POH$
122	47,8	$(C_4H_9)HP(O)OH$
105	35,8	$(C_4H_9)P(O)H$
57	100	C_4H_9

Versuch 26: Darstellung von Dinatriumditellurid

In einem 250 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer werden unter Kühlung mit einem Aceton/Trockeneis-Kältebad ca. 80 ml Ammoniak, das über zwei mit Kaliumhydroxid gefüllte Trockentürme geleitet wird, einkondensiert.

2,0 g (87,0 mmol) Natrium werden nun - in kleine Stücke geschnitten - im Ammoniak aufgelöst. Es entsteht sofort eine tiefblaue Lösung, die noch etwa 10 min. gerührt wird. Jetzt werden - wegen der stark exothermen Reaktion - 11,2 g (87,7 mmol) Tellur in kleinen Portionen unter Rühren hinzugegeben.

Nachdem alles Tellur hinzugefügt ist, werden noch etwa 15 min. bei ca. -75°C weitergerührt. Danach entfernt man das Kühlbad und läßt das Ammoniak über Nacht über einem mit Kaliumhydroxid gefüllten Trockenturm entweichen.

Schließlich wird der Rückstand im Hochvakuum bei etwa 200°C (Heizpilzhaube) 1 h getrocknet.

Die Ausbeute ist quantitativ.

Eigenschaften:

Grauschwarz, metallisch glänzende, mikrokristalline Substanz; zersetzt sich bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit.

Versuch 27: Reaktion von Dinatriumditellurid mit
Di-tert-butyl(chlor)phosphan

Zu 13,0 g (43,2 mmol) des nach Versuch 26 bereiteten Dinatriumditellurids werden 13,0 g Di-tert-butyl-(chlor)phosphan (72,0 mmol) in 30 ml Toluol innerhalb von 15 min hinzugetropft und nach Zugabe von weiteren 100 ml Toluol bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer gerührt. - Nun wird auf 50°C erwärmt und noch über Nacht gerührt.

Daraufhin wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen.

Die spektroskopische Untersuchung des so erhaltenen Feststoffs zeigt, daß nur Tellurobis(di-tert-butyl-

phosphan) und nicht das gewünschte Ditellurid entstanden ist.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 0,8$ (pseudo-D; $N = \pm 12$ Hz) ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4): $\delta = 85,8$ (S) ppm

Massenspektrum: $M^{\oplus} = 420$

Versuch 28: Darstellung von Dilithiumditellurid

Die Darstellung des Dilithiumditellurid erfolgt analog der Darstellung des Dinatriumditellurids, die auf S.186 beschrieben wird (Versuch 26). Im Unterschied zu Versuch 26 wird hier allerdings am Schluß noch eine Ultraschallbehandlung (30 min.) des Dilithiumditellurids durchgeführt.

Ansatz: 0,35 g (50,0 mmol) Lithium

6,38 g (50,0 mmol) Tellur

Ausbeute: quantitativ

Eigenschaften:

Grauschwarze, metallisch glänzende, mikrokristalline Substanz; zersetzlich in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit.

Versuch 29: Umsetzung von Dilithiumditellurid mit Di-tert -butyl(chlor)phosphan

6,73 g (25,0 mmol) des nach Versuch 26 bereiteten Dilithiumditellurids werden in einem 250 ml Rund-

kolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter in etwa 30 ml Ether suspendiert und gerührt. Nun werden bei Raumtemperatur 8,76 g (48,5 mmol) Di-tert-butyl-(chlor)phosphan gelöst in 50 ml Ether innerhalb 15 min. hinzugetropt. Dabei ist kaum eine Erwärmung des Reaktionsgemisches feststellbar.

Nach kurzer Zeit wird die Lösung bereits grünlich. Es wird noch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und schließlich die Reaktion abgebrochen.

Nun wird vom Niederschlag abdekantiert und die so erhaltene Lösung im Hochvakuum zur Trockene eingengt.

Das so erhaltene Produkt ist als das schon bekannte Tellurobis(di-tert-butylphosphan) zu identifizieren.

Versuch 30: Darstellung von Kalium(di-tert-butylphosphid)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer werden 13,00 g (44,8 mmol) Tetra-(tert-butyl)diphosphan in 120 ml Toluol aufgenommen und gerührt. Nun werden 3,50 g (89,6 mmol) Kalium hinzugegeben und anschließend unter Rückfluß erhitzt und gerührt. Nach 3 d wird die Reaktion abgebrochen.

Daraufhin wird abfiltriert und der Rückstand noch 3 mal mit je 80 ml Toluol gewaschen. Schließlich wird im Hochvakuum 2 h getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 13,0 g entsprechend 79 % der Theorie.

Versuch 31: Darstellung von Kaliumdi-tert-butyl-
(telluro)phosphinit

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Magnetprüher werden 430 mg (2,34 mmol) Kalium-(di-tert-butylphosphid) bei -78°C in 100 ml Toluol aufgeschlämmt und gerührt. Daraufhin gibt man 300 mg (2,35 mmol) Tellur hinzu, läßt langsam auftauen und rührt noch 2 d bei Raumtemperatur.

Schließlich wird im Hochvakuum zur Trockene eingengt und noch 1 h getrocknet.

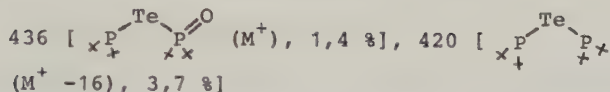
Versuch 32: Umsetzung von Kaliumdi-tert-butyl-
(telluro)phosphinit mit Sauerstoff

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Magnetprüher werden 300 mg (0,96 mmol) Kaliumdi-tert-butyl(telluro)phosphinit in 25 ml Toluol aufgenommen und mit Hilfe eines gefüllten Gasballons einige cm^3 Sauerstoff der Reaktion zugeführt.

Es findet eine spontane Tellurausscheidung statt.

Die Reaktion wird nach 10 min. abgebrochen. Daraufhin wird vom ausgefallenen Tellur abdekantiert und im Hochvakuum eingengt.

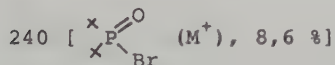
Massenspektrum:



Versuch 33: Umsetzung von Kaliumdi-tert-butyl-
(telluro)phosphinit mit 1,2-Dibromethan

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter werden 320 mg (1,03 mmol) Kaliumdi-tert-butyl(telluro)phosphinit in 25 ml Toluol aufgenommen und 120 mg (0,64 mmol) 1,2-Dibromethan in 20 ml Toluol langsam hinzugeetropt. Dabei findet spontane Tellurausscheidung statt. Nachdem alles zugetropft ist, wird die Reaktion abgebrochen. Danach wird vom ausgefallenen Tellur abdekantiert und im Hochvakuum eingeengt.

Massenspektrum:

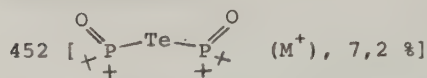


Versuch 34: In einem 50 ml Einhalskolben mit Magnetrührer werden 300 mg (0,96 mmol) Kaliumdi-tert-butyl(telluro)phosphinit 25 ml Toluol aufgenommen und anschließend mit 300 mg (0,91 mmol) Kaliumhexacyanaoferrat(III) versetzt. Sofort tritt starke Tellurausscheidung ein.

Die Reaktion wird nach 3 min. abgebrochen und anschließend vom ausgefallenen Tellur dekantiert.

Die so erhaltene Lösung wird schließlich im Hochvakuum zur Trockene eingeengt.

Massenspektrum:



Versuch 35: Reaktion von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit elementarem Selen

160 mg (0,38 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan) sowie 270 mg (3,42 mmol) Selen werden mit 10 ml Toluol versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4):

Chem. Verschiebung rel. Integral Zuordnung

[ppm]	[%]	
113,0 (breit)	100	
117,2	28,4	$\begin{array}{c} \text{Se}=\text{P}=\text{Se}-\text{Se}-\text{P}=\text{Se} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ + \quad + \quad \quad \quad + \quad + \end{array}$
119,6	20,1	$\begin{array}{c} \text{Se}=\text{P}=\text{Se}-\text{P}=\text{Se} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ + \quad + \quad \quad \quad + \quad + \end{array}$

Versuch 36:

620 mg (1,48 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan) werden in einem 25 ml Rundkolben in etwa 15 ml Toluol gelöst und anschließend 234 mg (2,97 mmol) Selen hin-

zugefügt. Nun wird über Nacht gerührt, wobei sich ein Tellurspiegel abscheidet.

Daraufhin wird abdekantiert und schließlich im Hochvakuum zur Trockene eingeengt.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4)

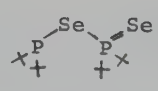
Chem. Verschiebung [ppm]	rel. Intensität [%]	Zuordnung
142,9	1,3	
141,0	1,8	
138,9	1,5	
117,1	1,7	
110,7 [D; $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{31}\text{P})$ = $\pm 73,6$ Hz]	100	
95,3 [D; $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{31}\text{P})$ = $\pm 74,1$ Hz]		
106,2	1,1	
104,0	1,2	
97,9	2,9	
92,3 [J($^{31}\text{P}^{77}\text{Se}$) = ± 210 Hz]	17,4	
86,1	6,0	
85,4	4,2	
83,7	4,9	
82,9	7,3	
81,5	3,2	
66,2	2,5	

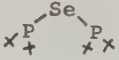
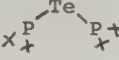
Chem. Verschiebung	rel. Intensität	Zuordnung
[ppm]	[%]	
65,0	6,3	
64,4	22,4	
61,1	11,9	

Versuch 37:

660 mg (1,59 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan) werden in einem 25 ml Rundkolben in etwa 15 ml Toluol gelöst und 126 mg (1,59 mmol) Selen hinzugegeben. Es werden nun 4 h bei Raumtemperatur gerührt; dabei scheidet sich bereits ein Tellurspiegel ab. Es wird noch über Nacht im Kühlschrank (+ 5°C) stehengelassen und am folgenden Tag die gold-gelbe Lösung abdekantiert. Schließlich wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4)

Chem. Verschiebung	rel. Integral	Zuordnung
[ppm]	[%]	
141,3	1,1	
139,2	1,4	
110,0 (D; $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{31}\text{P})$ = $\pm 67,2$ Hz)		
95,6 (D; $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{31}\text{P})$ = $\pm 73,8$ Hz)	100	

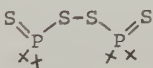
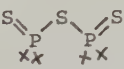
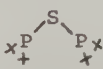
Chem. Verschiebung [ppm]	rel. Integral [%]	Zuordnung
92,6; J($^{31}\text{P}^{77}\text{Se}$) = ± 211 Hz	76,4	
85,7	11,8	
84,7	9,8	
83,7	19,6	
81,8	12,7	
80,8	8,9	
68,6	2,6	
66,5	1,9	
65,0	17,9	
61,3	11,9	

Versuch 38: Reaktion von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit elementarem Schwefel

450 mg (13,90 mmol) Schwefel und 580 mg (1,39 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan) werden in einem 25 ml Rundkolben mit etwa 10 ml Toluol versetzt und 15 min. bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird vom ausgefallenen Tellur abfiltriert und im Hochvakuum das Lösungsmittel abgezogen.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4)

Chem. Verschiebung [ppm]	rel. Intensität [%]	Zuordnung
132,0	0,9	
125,9	1,7	

Chem. Verschiebung [ppm]	rel. Intensität [%]	Zuordnung
124,4	2,9	
119,7	11,5	
118,9	100	
98,5	10,6	
93,3	2,6	
75,5	1,1	
67,6	2,1	
65,3	12,3	
64,2	1,0	

¹H-NMR (C₆D₆, TMS)

Hauptsignale: δ = 1,38 (D; N = ±17,3 Hz) ppm

δ = 1,26 (D; N = ±17,1 Hz) ppm

Versuch 39: Reaktion von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit Methyljodid

In einem 50 ml Einhalskolben mit Magnetrührer und Tropftrichter werden 450 mg (1,08 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan) in 25 ml Toluol gelöst und gerührt. Nun werden 600 mg (4,24 mmol) Methyljodid in 10 ml Toluol in 10 min. hinzugeotropft. Dabei scheidet sich zunächst rasche ein Tellurspiegel ab, der sich allerdings im weiteren Verlauf der Reaktion mit dem überschüssigen Methyljodid weiter umsetzt. Es

wird noch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.
Nachdem sich alles Unlösliche abgesetzt hat, wird
abdekantiert und noch zweimal mit je 10 ml Pentan
nachgewaschen. Anschließend wird der so erhaltene
Niederschlag noch 30 min. im Hochvakuum getrocknet.

^{31}P -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 85 %ige H_3PO_4)

Chem. Verschiebung [ppm]	rel. Intensität [%]	Zuordnung
2,5 (S)	11	$\text{t-Bu}_2\text{PMe}$?
46,2 (S)	66	$\text{t-Bu}_2\text{P}^\oplus\text{Me}_2$?
58,6 (S)	100	$\text{t-Bu}_2\text{IP}^\oplus\text{Me}$?

Massenspektrum

m/e	rel. Int. [%]	Zuordnung
390	2,7	$\text{Me}(\text{t-Bu}_2)\text{PTe}$
384	3,6	TeI_2
354	30,0	I_2
160	94,2	Me_2Te
142	100,0	MeI
127	100,0	I
105	100,0	$(\text{t-Bu})\text{P=O}$
57	100,0	t-Bu

^{13}C -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS): $\delta = 26,4$ (S) ppm
 $\delta = 27,3$ (S) ppm

^1H -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS): $\delta = 1,00$ (pseudo-D,
N = $\pm 14,0$ Hz)
 $\delta = 0,85$ (S) ppm

Versuch 40: Reaktion von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit Methyljodid

Die Reaktion 39 wird nun im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Dazu werden in einem 50 ml Einhalskolben mit Magnetrührer und Tropftrichter 660 mg (1,58 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan) in 20 ml Dichlormethan gelöst und bei -10°C gerührt. Nun werden 224 mg (1,58 mmol) Methyljodid in 10 ml Toluol innerhalb 15 min. hinzuge tropft, wobei Tellurausscheidung zu beobachten ist. Danach wird (langsames Auftauen der Kältemischung) noch über Nacht gerührt. Schließlich wird noch vom ausgefallenen Tellur abfiltriert und die so erhaltene Lösung im Hochvakuum zur Trockene eingeengt.

^{31}P -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 85 %ige H_3PO_4)

Verschiebung [ppm]	rel. Intensität [%]	Zuordnung
176,3	7	
175,5	8	
135,0	100	$\overset{\times}{\underset{\times}{\text{P}}}\text{-I} \quad ?$
103,1	31	$\overset{\times}{\underset{\times}{\text{P}}}\text{I}_2\text{I}^\ominus \quad ?$
88,9	14	
85,5	11	$\begin{array}{c} \text{Te} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \quad \text{P} \\ \times \quad \times \\ + \quad + \end{array} \quad ?$
83,6	31	$\text{t-Bu}_3\text{PI}_2 \quad ?$

Verschiebung [ppm]	rel. Intensität [%]	Zuordnung
60,8	65	t-Bu ₃ P ?
59,0	21	
58,2	21	
30,5	7	
19,7	8	$\begin{matrix} \times \\ \times \end{matrix} \text{P-H} \quad ?$

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität	Zuordnung
288	4	$\begin{matrix} \times & \text{O} \\ & \parallel \\ \times & \text{P} \\ & \diagdown \\ & \text{I} \end{matrix}$
272	6	$\begin{matrix} \times \\ \times \end{matrix} \text{P-I}$
160	64	$\begin{matrix} \text{H} & & \times \\ & \diagdown & \text{P-I,} & \times \\ \text{H} & \diagup & & \text{PMe} \end{matrix}$
142	30	MeI
128	45	HI
104	98	t-BuP=O
89	18	t-BuP-H
57	100	t-Bu

Versuch 41: Reaktion von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit Benzylchlorid

In einem 50 ml Einhalskolben mit Magnetührer und Tropftrichter werden 810 mg (1,94 mmol) Tellurobis-

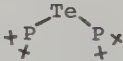
(di-tert-butylphosphan) in 10 ml Toluol gelöst und gerührt. Nun werden bei Raumtemperatur 230 mg (1,82 mmol) Benzylchlorid in 20 ml Toluol in 30 min. hinzugeotropft und noch über Nacht weiter gerührt. Es hat bis jetzt keine Reaktion stattgefunden.

Nun wird auf 50°C erwärmt und 6 h gerührt. Dabei fällt elementares Tellur aus.-

Jetzt wird die Reaktion abgebrochen und nach dem Absitzen des Tellurs abdekantiert.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 1,1 - 1,6$ (M) ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4)

Verschiebung [ppm]	rel. Intensität [%]	Zuordnung
85,5	46,8	
63,9	78,5	
61,1	100	t-Bu ₃ P ?

Versuch 42: Reaktion von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit Trimethyloxonium-hexafluoroantimonat

In einem 50 ml Einhalskolben werden 330 mg (0,79 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan) sowie 234 mg (0,79 mmol) Trimethyloxonium-hexafluoroantimonat bei 0°C (Eis-Wasserbad) in 25 ml Toluol aufgenommen und gerührt.

Bereits nach kurzer Zeit tritt starke Telluraus-
scheidung auf, so daß die Reaktion nach 15 min. ab-
gebrochen wird. Nun wird im Hochvakuum zur Trockene
eingengt und der Rückstand mit 3 mal 10 ml Dichlor-
methan extrahiert. Die so erhaltene Lösung wird
schließlich im Hochvakuum zur Trockene eingengt und
nicht weiter aufgearbeitet.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS): $\delta = 0,8 - 1,4$ (M) ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 85 %ige H_3PO_4)

Chem. Verschiebung	rel.Intensität	Zuordnung
--------------------	----------------	-----------

145,9	100	t-Bu ₂ PCl
68,2	83,6	
67,1	17,4	

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität	Zuordnung
228	49,2	
193	100	t-Bu ₂ P-O-PH ?
162	17,3	t-Bu ₂ P(O)H
120	16,4	t-BuPO ₂
106	59,4	t-BuP(O)H ₂
57	100	t-Bu

Versuch 43: Darstellung von Tetracarbonyl[tellurobis(di-isopropylphosphan)]chrom(0)

In einem 100 ml Einhalskolben mit Magnetrührer werden zu etwa 20 mmol (7,2 g) Tellurobis(di-isopropylphosphan) gelöst in 30 ml Pentan, das im Gemisch (1:1) mit Tetraisopropyldiphosphan vorliegt, 4,61 g (18,0 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) sowie noch 20 ml Toluol hinzugegeben und bei Raumtemperatur gerührt.

Die anfangs gelb-organge Lösung färbt sich dabei nach kurzer Zeit tief-rot.

Nach 1 d wird die Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Daraufhin wird bei etwa 80°C Ölbadtemperatur noch unverbrauchtes Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) heraussublimiert.

Der Rückstand wird nun noch zweimal aus Ether/Pentan umkristallisiert.

Man erhält so 5,03 g Tetracarbonyl[tellurobis(di-isopropylphosphan)]chrom(0). Das entspricht einer Ausbeute von 53 %.

Der Schmelzpunkt beträgt 143°C (beginnende Zersetzung ab 128°C).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 0,8 - 1,4$ (M; Methylprotonen)
ppm

$\delta = 1,9 - 2,3$ (M; Methinprotonen)
ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_3): $\delta = 9,0$ ppm
 $J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te})$
 $= \pm 244$ Hz

$^{125}\text{Te-NMR}$ (C_6D_6 , Ditolylditellurid): $\delta = 803$ (T) ppm
 $J(^{125}\text{Te}^{31}\text{P})$
 $= \pm 243$ Hz

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
538	18,6	M^+
500	4,3	$\text{M}^+ - \text{CO}$
444	29,9	$\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$ oder $\text{M}^+ - 2 \text{ C}_3\text{H}_6$
416	98,3	$\text{M}^+ - 4 \text{ CO}$ oder $\text{M}^+ - 2 \text{ C}_3\text{H}_6$ - CO
414	100	$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ - CO
374	41,5	$\text{M}^+ - 4 \text{ CO}$ - C_3H_6
372	52,5	$\text{M}^+ - 2 \text{ C}_3\text{H}_7$ - CO - C_3H_6

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
332	30,2	M ⁺ - 4 CO - 2 C ₃ H ₆
330	39,1	M ⁺ - 2 C ₃ H ₇ - CO - 2 C ₃ H ₆
300	23,1	M ⁺ - 4 CO - 2 C ₃ H ₆ - P-H
298	28,4	M ⁺ - 2 C ₃ H ₇ - CO - 2 C ₃ H ₆ - P-H
290	3,6	M ⁺ - 4 CO - 3 C ₃ H ₆
257	15,6	M ⁺ - 4 CO - 2 C ₃ H ₆ - P-H - C ₃ H ₇
213	32,3	CrPTe
43	100	C ₃ H ₇

IR (CsJ, Nujol): 2000sst, 1920sst, 1890sst, 1860Sch
[ν(CO)] cm⁻¹

¹³C-NMR (C₆D₆, TMS): δ = 20,5 (pseudo-D; N = ±33,4 Hz)
ppm

δ = 30,9 (pseudo-T; N = ±6,5 Hz)
ppm

Elementaranalyse

Summenformel: $C_{16}H_{28}Cr_1O_4P_2Te_1$

Molmasse: 525,962

	% C	% H
--	-----	-----

gefunden:	36,26	5,26
-----------	-------	------

berechnet:	36,54	5,37
------------	-------	------

Versuch 44: Umsetzung von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit Nickeldibromid

Ansatz: a) 500 mg (1,20 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan)

262 mg (1,20 mmol) Nickel(II)-bromid

b) 550 mg (1,32 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan)

358 mg (1,64 mmol) Nickel(II)-bromid

a) 500 mg Tellurobis(di-tert-butylphosphan) sowie 262 mg Nickel(II)-bromid werden in einem 50 ml Einhalskolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer mit etwa 20 ml Toluol versetzt und bei 75°C gerührt.

Nach 2 d wird die heterogene Reaktion abgebrochen und anschließend vom Bodensatz filtriert (Fritte P4).

Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen.

b) In Abänderung zum Versuchsteil a) wird hier ein 24 %iger Nickel(II)-bromid-Überschuß eingesetzt.

Andererseits wird jetzt bei Raumtemperatur gearbeitet, die Reaktionszeit beträgt wie oben 2 d.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 0,9 - 2,0$ (breit; unaufgelöst)
ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4): $\delta = 80 - 110$ (breit;
unaufgelöst) ppm

Massenspektrum:

höchstes m/e-Verhältnis: 242 (4,0 %), $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{Br}$

Versuch 45: Umsetzung von Nickeldichloridhexahydrat
mit Tellurobis(di-tert-butylphosphan)

Ansatz: a) 404 mg (1,70 mmol) Nickeldichloridhexahydrat
710 mg (1,70 mmol) Tellurobis(di-tert-butyl-
b) 347 mg (1,46 mmol) Nickeldichloridhexahydrat
610 mg (1,46 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan)

a) In einem 50 ml Einhalskolben werden 404 mg (1,70 mmol) Nickeldichloridhexahydrat und 710 mg (1,70 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan) in 20 ml Ethanol/Toluol (1:1) aufgenommen und 2,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von schmutzig grün nach tiefrot. Es wird vom Ausgefallenen abdekantiert und im Hochvakuum zur Trockene eingengt.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 0,6 - 0,9$ (breit, unaufgelöst)
ppm

$\delta = 1,1$ (s)

$\delta = 3,5$ (s)

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4): $\delta = 68,3$ (s) ppm
 $\delta = 70 - 95$ ppm (breit, unaufgelöst)

Massenspektrum (Signal höchsten m/e-Verhältnisses)

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
181, 183	19	(t-Bu) $_2$ PHCl

b) 347 mg Nickeldichloridhexahydrat und 610 mg

Tellurobis(di-tert-butylphosphan) werden in 25 ml Toluol 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Es tritt hierbei bereits Zersetzung und Farbänderung wie unter a) ein.

Nun werden - um die heterogene Reaktionsmischung zu homogenisieren - noch 10 ml Ethanol hinzugesetzt und weitere 10 min. bei Raumtemperatur gerührt. Die Zersetzung wird dabei stärker.

Schließlich wird die Reaktion abgebrochen und im Hochvakuum zur Trockene eingeengt.

Nun werden zweimal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Anschließend wird das Lösungsmittel des Pentanextrakts im Hochvakuum wieder abgezogen (45a, 200 mg).

Der im Pentan unlösliche Anteil wird mit Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Anschließend wird die so erhaltene Lösung ebenfalls im Hochvakuum zur Trockene eingeengt (45b, 440 mg).

Massenspektrum 45a

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
452	3	$\text{Te}[\text{P}(\text{O})\text{Bu}-t_2]_2$
436	38	$t\text{-Bu}_2\text{P}-\text{Te}-\text{P}(\text{O})\text{Bu}-t_2$
420	5	$\text{Te}(\text{PBu}-t_2)_2$

sowie Fragmente des
Liganden oder seiner oxidierten Spezies

Massenspektrum 45b

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
180, 182	62	$(t\text{-Bu})_2\text{P}-\text{Cl}$
162	42	$(t\text{-Bu})_2\text{P}-\text{OH}$
123, 125	8	$(t\text{-Bu})\text{P}-\text{Cl}$
106	100	$(t\text{-Bu})\text{P}(\text{H})\text{OH}$

Versuch 46: Umsetzung von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) mit Dimethoxyethannickeldichlorid

In einem 50 ml Einhalskolben mit Magnetrührer werden 490 mg (1,17 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan) sowie 300 mg (1,37 mmol) Dimethoxyethannickeldi-

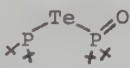
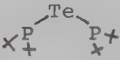
chlorid in 25 ml Toluol aufgenommen und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ist starke Tellur- und/oder Nickelausscheidung zu beobachten. Nun wird die Reaktion abgebrochen, abdekantiert und die Lösung im Hochvakuum eingeengt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1,2 - 2,2$ (breit, unaufgelöst)
löst (ppm)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 85 %ige H_3PO_4)

Chem. Verschiebung [ppm]	rel. Intensität [%]
66,4 (breit, unaufgelöst)	16,8
84,1 (breit, unaufgelöst)	12,5
93,6	28,3
99,2	30,8
146,2	100
172,5	63,0
180,0	54,2

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
436	4,8	
420	6,7	
180	33,6	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}$

Versuch 47: Umsetzung von Nickelocen mit Tellurobis-
(di-tert-butylphosphan)

Ansatz: a) 480 mg (1,15 mmol) Tellurobis(di-tert-
butylphosphan)

217 mg (1,15 mmol) Nickelocen

b) 390 mg (0,93 mmol) Tellurobis(di-tert-
butylphosphan)

197 mg (1,04 mmol) Nickelocen

c) 390 mg (0,93 mmol) Tellurobis(di-tert-
butylphosphan)

260 mg (1,38 mmol) Nickelocen

d) 480 mg (1,15 mmol) Tellurobis(di-tert-
butylphosphan)

282 mg (1,49 mmol) Nickelocen

a) In einem 50 ml Einhalskolben mit Rührer und Rück-
flußkühler werden 480 mg Tellurobis(di-tert-bu-
tylphosphan) zusammen mit 217 mg Nickelocen in
etwa 20 ml Toluol gelöst und 2 d bei 70°C (Ölbad-
temperatur) gerührt. Die anfangs grüne Lösung
färbt sich dabei dunkelrot.

Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen.
Der feste Rückstand wird in eine Sublimationsappa-
ratur überführt und leichter flüchtige Phosphane
werden daraufhin bei 0,05 mbar und einer Ölbad-
temperatur von 80°C heraussublimiert.

Sublimat: $\begin{pmatrix} \text{X} & \text{O} \\ & \text{P} \\ \text{X} & \text{H} \end{pmatrix}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 0,5$ (D; N = ± 15 Hz) ppm

Massenspektrum: m/e 162 (30 %, M^+),
106 (100 %, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$)

Sublimationsrückstand:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 0,5$ (D; N = ± 16 Hz) ppm
 $\delta = 4,5$ ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4), Intensivste Signale bei:

Chem. Verschiebung [ppm]	rel. Integral [%]
162,3	7,1
115,3	30,7
92,4	38,6
81,6	13,4
81,1	13,4
80,7	9,4
80,4	17,3
68,3	25,2
67,5	27,6
61,3	100
48,5	74,0

b) Es wird hier wie unter a) verfahren, nur daß die Reaktionstemperatur jetzt 60°C (Ölbad) und die Reaktionszeit 3 d beträgt.

Sublimat: Spektroskopische Daten wie unter a)

Sublimationsrückstand:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 0,5$ (D; N = ± 16 Hz) ppm

$\delta = 4,5$ ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4), Intensivste Signale bei:

Chem. Verschiebung [ppm]	rel. Integral [%]
162,1	4,8
115,4	100
92,4	28,3
85,6	44,9
84,5	11,7
83,8	21,2
81,6	22,2
80,7	25,8
68,3	13,3
67,5	15,2
62,2	72,5
48,6	62,4
30 - 45	breit, unaufgelöst

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
398 (M^+)	19,7	$\begin{array}{c} \text{P}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{cp-Ni} \quad \text{Te} \end{array}$
342	9,1	$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$
286	40,9	$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8$
219	17,1	$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8$
		- cp

c) In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden zunächst 260 mg Nickelocen in 20 ml Toluol gelöst und unter Rühren auf 60°C erwärmt. Nun werden 390 mg Tellurobis(di-tert-butylphosphan) gelöst in 30 ml Toluol in etwa 30 min. hinzugetropft. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben. Die Sublimationstemperatur beträgt jetzt allerdings nur 60°C.

Sublimat: Spektroskopische Daten wie unter a); außerdem unumgesetztes Nickelocen.

Sublimationsrückstand:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 0,5$ (D; N = ± 14 Hz) ppm
 $\delta = 4,5$ ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4),

Chem. Verschiebung [ppm]	rel. Intensität [%]
115,2	100
114,0	69,9
98,2	9,4
92,6	10,4
85,7	13,1
80,6	10,7
77,1	32,6
58,6	11,2
57,9	13,6
48,4	17,5

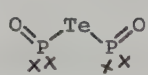
Chem. Verschiebung [ppm]	rel. Intensität [%]
40,2	15,0
27,1	30,4
9,1	12,7

d) Es wird verfahren wie unter a); die Sublimations-
temperatur beträgt jetzt allerdings für $\underline{47\bar{d}}_1$ bis
40°C, für $\underline{47\bar{d}}_2$ bis 60°C, die Sublimationszeit für
 $\underline{47\bar{d}}_1$ 5 h, für $\underline{47\bar{d}}_2$ 4 d

Sublimat $\underline{47\bar{d}}_1$: Spektroskopische Daten wie unter a)
sowie unumgesetztes Nickelocen

Sublimat $\underline{47\bar{d}}_2$:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4)

Chem. Verschiebung [ppm]	rel. Intensität [%]	Zuordnung
92,6; $J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te})$ = 898 Hz	100	
64,4	25,1	

Versuch 48: Umsetzung von Bis(1,5-cyclooctadien)
-nickel(0) mit Tellurobis(di-tert-butyl-
phosphan

In einem 50 ml Einhalskolben mit Magnetrührer und
Eis-Wasserbad werden 240 mg (0,87 mmol) Bis(1,5-cy-
clooctadien)nickel(0) sowie 729 mg (1,74 mmol) Tel-
lurobis(di-tert-butylphosphan) in 25 ml Pentan auf-
genommen und bei 0°C gerührt. Man rührt über Nacht

und läßt dabei langsam auftauen. Schließlich werden noch weitere 5 d gerührt. Nun wird die Reaktion abgebrochen und im Hochvakuum zur Trockene eingengt. Das ^{31}P -NMR- sowie das Massenspektrum deuten nur auf den unumgesetzten Chelatliganden hin.

Versuch 49: Umsetzung von Ferrocen mit Tellurobis-
(di-tert-butylphosphan)

In einem 50 ml Einhalsrundkolben mit Magnetührer und Rückflußkühler werden 143 mg (0,77 mmol) Ferrocen und 320 mg (0,77 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan) in etwa 20 ml Toluol gelöst.

Nun wird zunächst 3 d bei Raumtemperatur, dann 1 d bei 60°C, schließlich noch 1 d bei 85°C gerührt.

Daraufhin wird vom ausgefallenen Tellur abdekantiert und die Lösung im Hochvakuum bis zur Trockene eingengt.

Die spektroskopischen Daten deuten nur auf die Ausgangsverbindungen hin.

Versuch 50: Darstellung von cis-Dichloro[tellurobis-
(di-tert-butylphosphan)]palladium(II)

In einem 25 ml Einhalskolben mit Magnetührer werden 342 mg (1,20 mmol) Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II) in 25 ml Toluol suspendiert und 500 mg (1,20 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan) hinzugefügt. Anschließend wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nun wir die Reaktion abgebrochen und im Hochvakuum zur Trockene eingengt. Der so erhaltene Rückstand wird jetzt 3 mal mit je 20 ml PE 40/60 gewaschen und aus Dichlormethan/PE 40/60 bei 5°C zur Kristallisation gebraucht.

Die Ausbeute beträgt 400 mg entsprechend 56 % der Theorie.

Der Zersetzungspunkt liegt bei 148°C.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS): $\delta = 1,5$ (pseudo-D; $N = \pm 16$) Hz
ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 85 %ige H_3PO_4): $\delta = -34,2$ ppm
 $J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te})$
 $= \pm 296$ Hz

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 33,8$ (S) ppm
 $\delta = 42,0$ (S) ppm

$^{125}\text{Te-NMR}$ (CD_2Cl_2 , Ditolyltellurid): $\delta = 215$ (T) ppm
 $J(^{125}\text{Te}^{31}\text{P})$
 $= \pm 300$ Hz

IR (Nujol): 295,270 [$\nu(\text{Pt-Cl})$]

Elementaranalyse

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pd}_1\text{Te}_1$

Molmasse: 595,344

% C % H

berechnet: 32,28 6,10

gefunden: 32,20 5,92

Versuch 51: Umsetzung von Bis(benzonitril)dichloropalladium(II) mit Tellurobis(di-tert-butylphosphan)

Ansatz: a) 210 mg (0,55 mmol) Bis(benzonitril)dichloropalladium(II)

229 mg (0,55 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan)

b) 310 mg (0,81 mmol) Bis(benzonitril)dichloropalladium(II)

1030 mg (2,47 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan)

a) 210 mg Bis(benzonitril)dichloropalladium(II) und 229 mg Tellurbis(di-tert-butylphosphan) werden in einem 50 ml Einhalsrundkolben mit Magnetrührer in 25 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur gerührt. Nach wenigen Minuten ist hier bereits langsame Zersetzung zu erkennen. Somit wird die Reaktion nach 2 h abgebrochen und das Produkt im Hochvakuum zur Trockene eingeengt.

Der Rückstand wird nun zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen, sowie anschließend mit 25 ml Dichlormethan aufgenommen und filtriert.

Der Dichlormethan-Extrakt wird nun auf die Hälfte seines Volumens eingeengt, mit wenig Pentan versetzt und zur Kristallisation in den Kühlschrank gestellt.

Die Ausbeute beträgt 210 mg entsprechend 65 % der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, TMS): $\delta = 1,5$ (pseudo-D;

$N = \pm 16$ Hz) ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 85 %ige H_3PO_4): $\delta = -33,9$ ppm

$J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te})$

$= \pm 296$ Hz

IR (Nujol): $295,270\text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{Pd-Cl})$]

Der Zersetzungspunkt liegt bei 148°C .

b) Es wird hier wie unter a) verfahren. Allerdings gelingt hier eine Kristallisation des gewünschten Produktes nicht; das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum des Dichlor-methan-Extraktes zeigt dieses nur als Signal geringer Intensität an.

$^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 85 %ige H_3PO_4)

Chem. Verschiebung rel. Intensität Zuordnung

[ppm]	[%]	
+146,0	100	$\text{t-Bu}_2\text{PCl}$
128,4	13	
85,5	81	$\text{t-Bu}_2\text{P-Te-PBu-t}_2$
61,6	60	PBu-t_3
19,0	15	$\text{t-Bu}_2\text{PH}$
-33,9	8	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{x} \quad \text{P} \quad \text{x} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{Pd} \quad \text{Te} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{x} \quad \text{P} \quad \text{x} \end{array} $
-58,1	50	$(\text{P}^+)_4$?

Versuch 52: Umsetzung von Palladiumdichlorid mit
Tellurobis(di-tert-butylphosphan)

In einem 50 ml Einhalskolben werden 246 mg (1,39 mmol) Palladiumdichlorid und 580 mg (1,39 mmol) Tellurobis-(di-tert-butylphosphan) in 25 ml Toluol suspendiert und 1 d bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Abbruch der Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und 1 h im Hochvakuum getrocknet.

Der so erhaltene Rückstand wird mit 3 mal 25 ml PE 40/60 extrahiert. Anschließend wird im Hochvakuum zur Trockene eingeengt (52a, 500 mg).

Der im Pentan unlösliche Anteil des Produktgemisches wird mit 3 mal 20 ml Dichlormethan extrahiert.

Schließlich wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt (52b, 200 mg).

52a: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS: $\delta = 0,3 - 1,3$ ppm (breit,
unaufgelöst)

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4):

Intensivste Signale [ppm]: 64,3 (S)

92,7 (S, ($J^{31}\text{P}^{125}\text{Te}$)

= ± 898 Hz)

146,2 (S)

155,1 (S)

155,7 (S)

Massenspektrum: 452 (M^+ , 8,4 %)

52b: Massenspektrum: 452 (M^+ , 2,3 %)

Versuch 53: Darstellung von cis-Dichloro[tellurobis-
(di-tert-butylphosphan)]platin(II)

Ansatz: a) 408 mg (1,53 mmol) Platindichlorid
640 mg (1,53 mmol) Tellurobis(di-tert-
butylphosphan)

b) 500 mg (1,87 mmol) Platindichlorid
783 mg (1,87 mmol) Tellurobis(di-tert-
butylphosphan)

c) 529 mg (1,99 mmol) Platindichlorid
830 mg (1,99 mmol) Tellurobis(di-tert-
butylphosphan)

a) 640 mg Tellurobis(di-tert-butylphosphan) und
408 mg Platindichlorid werden in 25 ml Toluol
suspendiert und 1 d bei Raumtemperatur gerührt.

Nun wird abfiltriert und 1 mal mit 10 ml Toluol,
sowie 3 mal mit je 20 ml Petrolether 40/60 ge-
waschen.

Der Rückstand wird aus Dichlormethan/Pentan bei
5°C zur Kristallisation gebracht.

Die Ausbeute beträgt 480 mg entsprechend 46 % der
Theorie.

Der Schmelzpunkt beträgt 269°C (Zersetzung ab
260°C).

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2 , C_6D_6 , TMS): $\delta = 1,5$ (pseudo-D;
N = ± 16 Hz) ppm

^{31}P -NMR (CH_2Cl_2 , C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4):

$$\delta = -29,7 \text{ ppm} \quad J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt}) = \pm 3282 \text{ Hz}$$

$$J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te}) = \pm 325 \text{ Hz}$$

IR (Nujol): 300, 280 cm^{-1} [$\nu(\text{Pt-Cl})$]

b), c) Es wird hier wie unter a) verfahren. Die Ausbeuten betragen für b) 630 mg (49 %) und für c) 650 mg (48 %).

Versuch 54: Darstellung von cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II)

Ansatz: a) 2,34 g (5,08 mmol) Bis(benzonitril)dichloroplatin(II)

2,12 g (5,08 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan)

b) 800 mg (1,74 mmol) Bis(benzonitril)dichloroplatin(II)

780 mg (1,87 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan)

c) 2,12 g (4,60 mmol) Bis(benzonitril)dichloroplatin(II)

1,92 g (4,60 mmol) Tellurobis(di-tert-butylphosphan)

2,34 g Bis(benzonitril)dichloroplatin(II) und 2,12 g Tellurobis(di-tert-butylphosphan) werden in 25 ml Dichlormethan suspendiert und 20 h bei Raumtemperatur

gerührt. Danach werden Lösungsmittel und Benzonitril im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird 3 mal mit je 20 ml Petrolether (40-60) gewaschen und dann aus Dichlormethan/Pentan im Kühlschrank (5°C) zur Kristallisation gebracht.

Die Ausbeute beträgt 2,29 g entsprechend 66 % der Theorie.

Schmelzpunkt 269°C (Zersetzung ab etwa 260°C).

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2 , C_6D_6 , TMS): $\delta = 1,5$ (pseudo-D;
N = ± 16 Hz) ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2 , C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4):

$\delta = -29,7$ ppm

$J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt}) = \pm 3282$ Hz

$J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te}) = \pm 325$ Hz

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 31,5$ ppm

$\delta = 32,0$ ppm

$\delta = 32,4$ ppm

$^{125}\text{Te-NMR}$ (CD_2Cl_2 , Ditolylditellurid)

$\delta = +362$ (T) ppm

$J(^{125}\text{Te}^{31}\text{P}) = \pm 332$ Hz

$^2J(^{125}\text{Te}^{195}\text{Pt}) = \pm 152$ Hz

IR (Nujol): 300, 280 cm^{-1} [$\nu(\text{Pt-Cl})$]

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
684	35,1	M^+
628	4,3	$M^+ - C_4H_8$
592	19,4	$M^+ - C_4H_8$ - HCl
536	94,1	$M^+ - 2 C_4H_8$ - HCl
500	25,4	$M^+ - 2 C_4H_8$ - 2 HCl
480	41,7	$M^+ - 3 C_4H_8$ - HCl
444	26,9	$M^+ - 3 C_4H_8$ - 2 HCl
388	12,2	PtP_2H_2Te
386	15,0	PtP_2Te
357	3,0	$PtPH_2Te$
355	5,3	$PtPTe$
57	100	C_4H_9

Elementaranalyse

Summenformel: $C_{16}H_{36}Cl_2P_2PtTe$

Molmasse: 683,997

% C % H

berechnet: 28,10 5,31

gefunden: 28,07 5,28

Versuch 55: Umsetzung von Bis(benzonitril)dichloro-
platin(II) mit Tellurobis(di-isopropyl-
phosphan)

In einem 50 ml Rundkolben mit Magnetrührer werden zu etwa 2 mmol (720 mg) Tellurobis(di-isopropylphosphan) gelöst in 30 ml Toluol - das Tellurophosphan liegt im 1:1-Gemisch mit Tetraisopropyldiphosphan vor - 700 mg (1,52 mmol) Bis(benzonitril)dichloroplatin(II) hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Die so entstandene tief-rote Lösung wird vom Bodensatz abgetrennt und die so erhaltene Lösung im Hochvakuum zur Trockene eingeeengt, der Rückstand mit zweimal 10 ml Pentan gewaschen und anschließend noch 4 h im Hochvakuum bei 50°C getrocknet.

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
586 (M ⁺)	25,7	C ₁₈ H ₄₂ Cl ₂ P ₂ Pt ₁
543	27,0	M ⁺ - C ₃ H ₇
507	38,5	M ⁺ - C ₃ H ₇ - HCl
465	24,1	M ⁺ - C ₃ H ₇ - HCl - C ₃ H ₆
422	8,8	M ⁺ - 2 C ₃ H ₇ - C ₃ H ₆ - HCl

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
386	4,1	$M^+ - 2 C_3H_7$ - C_3H_6 - 2 HCl
380	5,7	$M^+ - 2 C_3H_7$ - 2 C_3H_6 - HCl
152	44,3	(i-Pr) ₂ PCl
118	50,9	(i-Pr) ₂ PH
110	81,9	(i-Pr)P(H)Cl
76	97,4	(i-Pr)PH ₂

Versuch 56: Umsetzung von cis-Dichloro[tellurobis-(di-tert-butylphosphan)]platin(II) mit Zinndichlorid

In einem 50 ml Einhalskolben mit Magnetrührer werden 420 mg (0,61 mmol) cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) in etwa 30 ml Dichlormethan gelöst und gerührt. Anschließend werden 116 mg (0,61 mmol) Zinndichlorid hinzugegeben und 4 d bei Raumtemperatur gerührt.

Nun wird die heterogene Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Die spektroskopische Auswertung (¹H, ³¹P, MS, IR) zeigt, daß keine Reaktion stattgefunden hat; es finden sich nur Signale der Ausgangsverbindungen.

Versuch 57: Umsetzung von cis-Dichloro[tellurobis-(di-tert-butylphosphan)]platin(II) mit Zinndichlorid-Dihydrat

In einem 100 ml Einhalskolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer werden 110 mg (0,16 mmol) cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) und 36 mg (0,16 mmol) Zinndichlorid-Dihydrat in einem Lösungsmittelgemisch aus 30 ml Aceton, 10 ml Dichlormethan und 1 ml Wasser gelöst und 1 d bei Raumtemperatur gerührt. - Hierbei findet keine Reaktion statt.

Nun wird zunächst auf 40°C erwärmt und 2 d gerührt, anschließend auf 70°C erwärmt und weitere 3 d gerührt. Es findet ebenfalls keine Reaktion statt.

Jetzt werden noch weitere 100 mg (0,44 mmol) Zinndichlorid-Dihydrat hinzugefügt und 2 d bei 80°C gerührt. Wiederum findet keine Reaktion statt.

Schließlich werden noch 0,4 ml (0,8 mmol HCl) einer 2N Salzsäure hinzupippetiert und wiederum 2 d bei 80°C gerührt.

Auch hier finden sich bei der spektroskopischen Auswertung nur die Signale des bekannten Ausgangskomplexes wieder.

Versuch 58: Umsetzung von cis-Dichloro[tellurobis-(di-tert-butylphosphan)]platin(II) mit Palladiumdichlorid

In einem 50 ml Einhalskolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer werden 62 mg (0,35 mmol) Palladiumdichlorid in 30 ml Dichlormethan suspendiert. Anschließend werden 240 mg (0,35 mmol) cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) hinzugefügt und 5 d bei Raumtemperatur gerührt. - Es ist noch keine Reaktion eingetreten.

Nun wird im Hochvakuum zur Trockene eingeeengt und anschließend wieder mit Xylol aufgenommen.

Daraufhin wird 1 d unter Rückfluß erhitzt und gerührt.

Jetzt wird im Hochvakuum zur Trockene eingeeengt. - Wie die spektroskopischen Untersuchungen zeigen hat keine Reaktion stattgefunden. - Durch Extraktion mit Dichlormethan läßt sich das Reaktionsgemisch wieder in seine Komponenten auftrennen.

Versuch 59: Umsetzung von cis-Dichloro[tellurobis-(di-tert-butylphosphan)]platin(II) mit Natrium-tert-butylat

In einem 50 ml Einhalskolben mit Magnetrührer werden 360 mg (0,53 mmol) cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) und 100 mg (1,06 mmol) Natrium-tert-butylat bei 0°C (Eis-Wasserbad) in

25 ml Toluol aufgenommen und - während das Eis-Wasser-Gemisch langsam auf Raumtemperatur auftauft - noch 5 d gerührt.

Nun wird im Hochvakuum zur Trockene eingengt.

Im ^{31}P -NMR- und im Massenspektrum lassen sich nur die Signale des unumgesetzten Platinkomplexes wiederfinden.

Versuch 60: Umsetzung von cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) mit Kalium-tert-butylat

In einem 50 ml Einhalskolben mit Magnetrührer werden 270 mg (0,39 mmol) cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) in 20 ml Dichlormethan gerührt. Nun werden 88 mg (0,78 mmol) Kalium-tert.-butylat hinzugefügt und 2 d bei Raumtemperatur gerührt.

Daraufhin wird filtriert und die tief-rot gewordene Lösung im Hochvakuum zur Trockene eingengt.

Der so erhaltene Rückstand wird mit 2 mal 10 ml PE 40/60 gewaschen und schließlich im Hochvakuum 1 h getrocknet.

^1H -NMR (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1,1 - 1,8$ (M; breit, unaufgelöst) ppm

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 85 %ige H_3PO_4)

Chem. Verschiebung	rel. Intensität	Kopplung
[ppm]	[%]	$J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ [Hz]
176,9	15,7	
172,8	7,8	
150,9	22,6	
147,8	8,8	
131,9	6,1	
130,1	6,6	
117,3	100	± 3863
103,3	11,9	
87,9	84,0	± 4074
84,7	27,8	
83,6	28,6	
83,0	22,5	
80,3	8,0	
64,1	18,6	
62,7	35,9	
57,6	22,5	
44,5	6,3	
25,1	22,3	
21,7	8,4	
19,0	6,1	
-11,9	24,2	
-16,0	14,0	
-68,2	6,0	

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
751	6,8	
638	4,3	
582	2,3	
517	2,6	$t\text{-Bu}_2\text{P(O)-Pt-P(O)Bu-t}_2$
461	3,4	
404	2,4	
57	100	C_4H_9

Versuch 61: Umsetzung von cis-Dichloro[tellurobis-(di-tert-butylphosphan)platin(0) mit Triethylamin

In einem 25 ml Einhalsrundkolben werden 200 mg (0,29 mmol) cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(0) in 20 ml Toluol suspendiert. Nun werden 0,8 ml (5,74 mmol) Triethylamin hinzupipettiert und 6 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird im Hochvakuum zur Trockene eingengt.

Die spektroskopischen Daten des so gewonnenen Produktes deuten nur auf den Ausgangskomplex hin.

Versuch 62: Umsetzung von cis-Dichloro[tellurobis-(di-tert-butylphosphan)]platin(II) mit Methanol/Triethylamin

230 mg (0,34 mmol) cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) werden in einem 50 ml Einhalsrundkolben mit Magnetührer in 20 ml Methanol suspendiert und gerührt.

Nun werden 0,1 ml (0,72 mmol) Triethylamin hinzupetiert und anschließend noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Es ist dabei eine tief-rote Lösung entstanden.

Daraufhin wird im Hochvakuum zur Trockene eingeengt und der so erhaltene Rückstand zunächst nicht weiter aufgearbeitet.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4)

Verschiebung [ppm]	rel. Intensität [%]	Kopplung $J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ [Hz]	Satelliten- Intensität [%]
231,1	3,3		
220,2	2,8		
176,5	16,5		
170,1	12,7		
160,7	8,6		
159,2	16,8		
150,6	9,5		
147,8	13,0		

Verschiebung [ppm]	rel. Intensität [%]	Kopplung $J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ [Hz]	Satelliten- Intensität [%]
139,0	7,1		
134,7	5,8		
126,4	3,6		
117,0	100	, 3861	37,4
98,4	6,3		
87,8	44,5	4071	45,8
84,4	81,2	4108	40,5
76,7	18,2		
65,8	14,6		
57,3	20,8		
24,9	10,9		
21,0	19,9		
-28,5	6,2		

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
751	0,9	
701	0,7	
680	1,8	
645	0,3	
621	0,3	
589	0,7	
569	0,3	
532	4,3	
497	2,7	

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
476	3,0	
461	3,3	
441	1,6	
419	1,5	
404	7,8	
386	0,8	
348	2,4	
341	1,7	
283	1,8	
177	4,5	
176	4,1	
162	5,0	t-Bu ₂ POH
161	2,3	
147	1,3	
146	1,0	t-Bu ₂ PH
142	1,8	
141	1,0	
140	5,2	
136	1,7	
120	11,5	
106	36,9	t-BuP (H) OH
105	7,4	t-BuPOH
104	1,2	t-BuP=O
103	2,8	
102	8,5	
101	92,7	NEt ₃

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
100	30,0	
99	1,4	
91	2,7	
90	1,3	t-BuPH ₂
89	7,7	t-BuPH
88	3,0	t-BuP
87	35,6	MeNEt ₂
86	100	H ₂ CNEt ₂
84	2,7	
77	5,0	
73	7,6	
72	21,5	NEt ₂
70	16,0	
63	7,5	
62	1,9	
61	2,7	
57	100	C ₄ H ₉
56	27,1	C ₄ H ₈
44	49,8	HNEt
43	12,8	NEt
42	37,7	
41	65,7	

Versuch 63: Umsetzung von cis-Dichloro[tellurobis-(di-tert-butylphosphan)]platin(II) mit Methyllithium

In einem 50 ml Einhalskolben mit Magnetrührer und Tropftrichter werden 390 mg (0.57 mmol) cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) gelöst und gerührt. Der Kolben wird dabei mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt.

Nun werden 1,4 ml einer 5 %igen (1,6 molar) Methyllithiumlösung (2,24 mmol) (Lösungsmittel: Ether) langsam hinzugegetropft.

Sofort tritt eine rot-braune Färbung der vorher gelben Lösung ein. Nachdem alles Methyllithium hinzugegeben ist, wird das Eisbad entfernt und noch 2 h weitergerührt.

Nun wird abfiltriert und der Rückstand noch einmal mit 10 ml Dichlormethan sowie zweimal mit je 100 ml PE 40/60 gewaschen.

Das Filtrat wird daraufhin im Hochvakuum zur Trockene eingeengt.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): 0,5 - 2,0 (M; breit, unaufgelöst)
ppm

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4)

Chem. Verschiebung [ppm]	rel. Intensität [%]
112,1	26
85,0	29
74,1	37
67,7	25
65,9	100
19,9	34
-25,9	36

Versuch 64: Darstellung von Dithiocyanato[tellurobis(di-tert - butylphosphan)]platin(II)

In einem 50 ml Einhalskolben mit Magnetrührer werden 220 mg (0,32 mmol) Dichloro[tellurobis(di-tert - butylphosphan)]platin(II) in etwa 20 ml Dichlormethan gelöst. Nun werden 180 mg (1,85 mmol) Kaliumthiocyanat hinzugegeben und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird abfiltriert und der Rückstand mit 4 mal 10 ml Wasser, sowie mit 4 mal 10 ml Dichlormethan gewaschen. Anschließend wird 1 h im Hochvakuum getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 220 mg entsprechend 94 % der Theorie. Dithiocyanato[tellurobis(di-tert - butylphosphan)]platin(II) ist unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

IR (KBr)

2995(m), 2960(m), 2950(m), 2920(m), 2900(m), 2870(m),
2115(Sch), 2105(sst), 1480(st), 1460(st), 1390(m),

1370 (Sch), 1360 (st), 1260 (s), 1170 (sst), 1020 (m),
940 (s), 845 (s), 805 (m), 575 (s), 515 (m), 480 (m),
430 (s), 380 (s)

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
730	1,8	M^+
673	1,3	$M^+ - C_4H_9$
672	1,2	$M^+ - SCN$
616	2,1	$M^+ - 2 C_4H_9$
615	2,7	$M^+ - C_4H_9$ - SCN
614	2,1	$M^+ - 2 SCN$
558	11,6	$M^+ - 2 C_4H_9$ - SCN oder $M^+ - 2 SCN$ - C_4H_8
501	8,4	$M^+ - 3 C_4H_9$ - SCN oder $M^+ - 2 SCN$ - C_4H_8 - C_4H_9
443	7,4	$M^+ - 3 C_4H_9$ - 2 SCN
412	5,0	$M^+ - 4 C_4H_9$ - SCN - PH oder $M^+ - 2 SCN$

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
		- C ₄ H ₈
		- 2 C ₄ H ₉
		- PH
387	5,1	M ⁺ - 3 C ₄ H ₉
		- C ₄ H ₈
		- 2 SCN
203	28,2	t-Bu ₂ PSCN
147	69,1	t-BuP(H)SCN
115	7,7	t-BuSCN
59	62,9	HSCN
57	100	C ₄ H ₉

Elementaranalyse

	% C	% H	% Pt	% Te
Berechnet:	29,65	4,98	26,75	17,50
Gefunden:	30,96	5,11	27,85	18,15

Fp.: 287°C (Zersetzung ab 278°C)

Versuch 65: Umsetzung von cis-Dichloro[tellurobis-(di-tert-butylphosphan)]platin(0) mit Lithium-triethylborhydrid

In einem 50 ml Einhalskolben mit Magnetrührer werden 250 mg (0,37 mmol) Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(0) in 25 ml Toluol aufgeschlämmt und bei 0°C (Eis-Wasserbad) gerührt. Nun werden 0,1 ml (10,59 mmol) einer 1-molaren Lithium-tri-

ethylborhydrid-Lösung (Lösungsmittel ist Tetrahydrofuran) hinzugefügt. Dabei tritt spontane Rotfärbung ein.

Daraufhin wird langsam aufgetaut und noch über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt.

Jetzt wird durch eine feine Fritte (P4) filtriert und die soerhaltene Lösung im Hochvakuum zur Trockene eingeeengt. Anschließend wird noch 2 h im Hochvakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS): $\delta = 0,6 - 1,6$ (M; breit, unaufgelöst) ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 85 %ige H_3PO_4)

Chem. Verschiebung [ppm]	rel. Intensität [%]
-28,2	4,5
+23,4	4,9
+28,8	4,3
+42,9	5,6
+45,0	11,2
+49,5	13,4
+50,1	6,9
+51,4	6,6
+56,1	8,9
+59,9	11,9
+60,6	12,5
+64,2	100
+64,8	14,0

<u>Chem. Verschiebung [ppm]</u>	<u>rel. Intensität [%]</u>
+68,1	11,6
+69,1	14,8
+71,5	5,8
+75,0	7,7
+80,9	4,5
+82,6	5,2
+83,4	8,6
+84,8	28,1
+85,6	12,5
+86,9	6,9
+91,1	6,6
+101,6	13,1
+112,1	6,9
+115,1	8,0
+117,8	19,6
+121,7	7,3
+125,6	4,3
+130,4	8,1
+142,4	4,1

Massenspektrum

<u>m/e</u>	<u>rel. Intensität [%]</u>	<u>Zuordnung</u>
511 (M^+)	24,2	
455	6,1	
244	10,6	
231	28,8	
229	53,5	
207	25,8	

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
146	100	t-Bu ₂ P-H t-BuPEt ₂
57	100	t-Bu

Versuch 66: Umsetzung von cis-Dichloro[tellurobis-(di-tert-butylphosphan)]platin(II) mit Kaliumoxalat Monohydrat

In einem 50 ml Einhalskolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer werden 557 mg (0,82 mmol) cis-Dichloro-[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) in 25 ml Dichlormethan gelöst und anschließend 150 mg (0,82 mmol) Kaliumoxalat Monohydrat hinzugegeben. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Dabei ist keine Reaktion eingetreten. - Nun wird unter Rückfluß erhitzt und 1 d gerührt. Auch hierbei tritt keine Reaktion ein.

Daraufhin werden im Hinblick auf eine Homogenisierung noch 5 ml Wasser hinzugefügt und bei einer Badtemperatur von 50°C über Nacht gerührt. - Wiederum tritt keine Reaktion ein. Schließlich werden noch 240 mg (1,33 mmol) Kaliumoxalat Monohydrat sowie 300 mg (0,88 mmol) Dibenzo-18-krone-6 hinzugegeben und 4 d bei einer Temperatur von ca. 50°C gerührt. - Auch hierbei ist keine Reaktion zu beobachten.

Versuch 67: Darstellung von Silberoxalat

In einem 25 ml Einhalskolben mit Tropftrichter und Magnetrührer werden zu einer gesättigten wässrigen Lösung (1 ml) von Kaliumoxalat Monohydrat (525 mg, 2,85 mmol) langsam 10 ml einer wässrigen Silbernitratlösung (1,00 g, 5,89 mmol) hinzugetropt und gerührt (Lichtausschluß!). Der so erhaltene weiße Niederschlag wird durch eine feine Fritte abgesaugt und anschließend mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen. Schließlich wird noch 1 h im Hochvakuum getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 830 mg. Das entspricht 96 % der Theorie.

Eigenschaften:

Weißes Pulver, empfindlich gegen Licht und Wärme.

Versuch 68: Umsetzung von cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) mit Silberoxalat

In einem 25 ml Einhalskolben mit Magnetrührer werden 240 mg (0,35 mmol) cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) in 15 ml Dichlormethan gelöst und gerührt. Nun werden 360 mg (1,19 mmol) des nach Versuch 67 dargestellten Silberoxalats hinzugegeben und anschließend 4 d bei Raumtemperatur (Vorsicht! Silberoxalat detoniert bei Erwärmung) gerührt.

- Eine Reaktion findet nicht statt.

Nun werden noch 50 mg (0,14 mmol) Dibenzo-18-krone-6 (1,4,7,14,17,20-Hexaoxa[7,7]orthocyclophan) hinzugefügt und weitere 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Wiederum hat keine Reaktion stattgefunden.

Versuch 69: Umsetzung von cis-Dichloro[tellurobis-(di-tert-butylphosphan)]platin(II) mit Silbersulfat

In einem 50 ml Einhalskolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer werden 120 mg (0,18 mmol) cis-Dichloro-[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) in 25 ml Dichlormethan gelöst und gerührt. Nun werden 640 mg (2,05 mmol) Silbersulfat hinzugefügt, unter Rückfluß erhitzt und gerührt.

Nach 3 d wird die Reaktion abgebrochen. Es hat bis jetzt keine Umsetzung stattgefunden.

Nun werden noch 40 mg (0,11 mmol) Dibenzo-18-krone-6 (1,4,7,14,17,20-Hexaoxa[7,7]orthocyclophan) hinzugefügt und weitere 2 d unter Rückfluß gerührt.

Danach wird die Reaktion abgebrochen, vom Ungelösten abdekantiert und die so erhaltene Lösung zur Trockene eingeeengt.

Das so gewonnene Produkt deutet ebenfalls nur auf die Ausgangsverbindung hin.

Versuch 70: Umsetzung von cis-Dichloro[tellurobis-(di-tert-butylphosphan)]platin(II) mit Ethen/Natriumborhydrid

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Magnetrührer werden 610 mg (0,89 mmol) cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]platin(II) in einem Gemisch aus 40 ml Dichlormethan und 40 ml Ethanol gelöst. Unter Rühren wird nun mit dem Einleiten von Ethen begonnen. Jetzt wird die Lösung mit einem Fiswasserbad gekühlt und innerhalb 10 min. 165 mg (4,37 mmol) Natriumborhydrid hinzugegeben. Hierbei tritt eine leichte Schäumung auf und die anfänglich gelbe Lösung wird nun tief-violett. - Es wird noch eine halbe Stunde weitergerührt, dann noch 60 ml Ethanol hinzugegeben und nochmals etwa 10 min. gerührt.

Nun wird das Etheneinleiten abgebrochen und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen.

Der Rückstand wird nun mit 3 mal 50 ml Wasser gewaschen.

Anschließend wird der Filterkuchen in 100 ml Ethanol gelöst und nochmals filtriert. Schließlich wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand noch etwa 1 h getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 0,8 - 1,8$ (breit, unlöslich)
löst) ppm

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4): $\delta = 68,0$ ppm

$J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt}) = \pm 2802$ Hz

$\delta = 50 - 55$ ppm (breit,
unaufgelöst)

Massenspektrum: $\text{M}^{\oplus}$ 639

Versuch 71: Umsetzung von cis-Dichloro[tellurobis-
(di-tert-butylphosphan)]platin(II) mit
Ethen/Magnesium

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungs-
rohr, Rückflußkühler und Magnetrührer werden 290 mg
(0,42 mmol) cis-Dichloro[tellurobis(di-tert-butyl-
phosphan)]platin(II) in 50 ml Dichlormethan gelöst
und etwa 15 min. in einem starken Ethenstrom bei
Raumtemperatur gerührt.

Nun werden 80 mg (3,29 mmol) Magnesium-Pulver hinzu-
gegeben. - Nach zweistündigem Rühren bei Raumtempe-
ratur tritt keine Reaktion ein.

Nun wird das Reaktionsgemisch unter Rückfluß gesetzt
und weitere 4 h gerührt. Auch hierbei tritt keine
Reaktion ein.

Versuch 72: Darstellung von cis-Dichlorobis(triphe-
nylphosphan)platin(II)

In einem 100 ml Einhalskolben mit Rückflußkühler und
Magnetrührer werden 4,84 g (11,7 mmol) Kaliumtetra-

chloroplatinat und 9,21 g (35,0 mmol) Triphenylphosphan in 50 ml Xylol (Isomerengemisch) etwa 5 h unter Rückfluß gekocht bis die rote Farbe des Tetra-chloroplatinatanions verschwindet.

Nach dem Abkühlen wird im Wasserstrahlvakuum abgesaugt und mit Ethanol, viel Wasser, Ethanol und viel Ether gewaschen.

Die Ausbeute des weißen Produktes beträgt 8,86 g (96 %).

IR (Nujol): 315, 290 cm^{-1} [$\nu(\text{Pt-Cl})$]

Versuch 73: Darstellung von (η^2 -Ethen)bis(triphenylphosphan)platin(0)

8,86 g (11,2 mmol) cis-Dichlorobis(triphenylphosphan)-platin(II) werden in einem 1 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Gaseinleitungsrohr in 80 ml Dichlormethan und 80 ml Ethanol suspendiert. Der Kolben wird daraufhin mit einem Wasserbad von etwa 10°C gekühlt und in die Suspension ein rascher Ethenstrom geleitet.

Nun werden innerhalb 15 min. 2,08 g Natriumborhydrid (55,0 mmol) zugegeben, danach wird 30 min. weitergerührt, mit 330 ml Ethanol versetzt und noch 5 min. gerührt.

Jetzt wird die Etheneinleitung abgebrochen, sofort abgesaugt und mit Wasser, Ethanol und Pentan gewaschen.

Anschließend wird das Produkt noch etwa 1 h an der Luft getrocknet. Zur weiteren Lagerung wird es dann unter Ethen aufbewahrt.

Die Ausbeute beträgt 7,51 g. Das sind 90 % der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 126°C (Zersetzung ab 118°C, beginnende Rotfärbung).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 2,2$ ppm

$J(^1\text{H}^{195}\text{Pt}) = 62$ Hz

$\delta = 6,8 - 7,5$ (M) ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4): $\delta = +34,0$ ppm

$J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$

$= \pm 3745$ Hz

Versuch 74: Umsetzung von (η^2 -Ethen)bis(triphenylphosphan)platin(0) mit Tellurobis(di-tert-butylphosphan)

Ansatz [mmol]:

	a)	b)	c)
(η^2 -Ethen)bis(triphenylphosphan)platin(0)	1,32	1,44	3,16
Tellurobis(di-tert-butylphosphan)	1,29	1,44	3,16

a) In einem 50 ml Einhalskolben werden 990 mg (η^2 -Ethen)bis(triphenylphosphan)platin(0) sowie 540 mg Tellurobis(di-tert-butylphosphan) in etwa 25 ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur ge-

rührt. Dabei entsteht rasch eine tief-rote Lösung.
Nun wird noch über Nacht weitergerührt.

Daraufhin wird im Hochvakuum zur Trockene eingengt. Jetzt wird mit 3 mal 20 ml Pentan unumgesetztes Tellurobis(di-tert-butylphosphan) extrahiert und anschließend noch 1 h im Hochvakuum getrocknet.

Kristallisation aus Toluol/Pentan bei -18°C ergibt nur geringe Mengen an $\text{Pt}(\text{P}\phi_3)_3$ sowie $\text{O}=\text{P}\phi_3$ ($\delta^{31}\text{P} = 49,5$ ppm bzw. $24,0$ ppm).

- b) Es wird hier wie unter a) verfahren, nur daß als Lösungsmittel jetzt 25 ml Pentan verwendet wird.
- c) Diese Reaktion wird wie unter a), jedoch hier in 50 ml Toluol und bei 0°C ausgeführt. Die Reaktionszeit beträgt jetzt nur 4 h.

Spektroskopische Befunde a) - c):

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 0,8 - 1,8$ (M) ppm
 $\delta = 6,7 - 8,2$ (M) ppm

Integralverhältnis: (Arom. : aliphat. Protonen)
 $1,50 : 1,00$

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4)

Chem. Verschiebung	rel. Intensität	Kopplung
[ppm]	[%]	[Hz]
+9,9 (T; T)	56,9	4537,9; 32,6
30 - 60 (breit, un- aufgelöst)		

Chem. Verschiebung	rel. Intensität	Kopplung
[ppm]	[%]	[Hz]
+55,0 (T; D,D)	100	777,3; 21,6, 21,6
+83,0 (T; D,D)	85,9	967,7; 20,9, 22,1

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
278 (M^+)	42,4	$\text{O}_3\text{P=O}$
277	92,0	$M^+ - \text{H}$
262	83,1	$M^+ - \text{OH}$
201	18,3	$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$
199	46,0	$M^+ - \text{H}$
		$- \text{C}_6\text{H}_6$
184	33,6	$M^+ - \text{OH}$
		$- \text{C}_6\text{H}_6$
183	100	$M^+ - \text{OH}$
		$- \text{C}_6\text{H}_6$
108	74,6	OP
78	31,6	C_6H_6
77	44,0	C_6H_5
57	38,4	C_4H_9

IR (KBr)

3045(st), 3000-2850(s), 1680(s), 1580(s), 1475(st),
 1430(sst), 1190(st), 1175(st), 1115(st), 1090(st),
 1065(s), 1025(s), 995(s), 745(sst), 720(st), 690(sst),
 540(Sch), 510(sst), 420(st)

Der Schmelzpunkt liegt bei 108°C.

<u>Elementaranalyse</u>	% C	% H	% P	% Pt	% Te
berechnet [Produkt laut Gleichung (108)]:	54,90	5,85	10,89	17,15	11,22
[Produkt laut Gleichung (110)]:	52,71	5,12	9,71	24,46	8,00
gefunden:	64,67	4,89	7,15	17,30	5,88

Versuch 75: Reaktion von Seleno(di-tert-butylphosphan) (di-tert-butylselenoxophosphan) mit Bis(benzonitril)dichloroplatin(II)

In einem 50 ml Einhalskolben mit Magnetrührer werden 493 mg (1,07 mmol) Bis(benzonitril)dichloroplatin(II) in 35 ml Toluol suspendiert. Daraufhin werden 960 mg (2,14 mmol) Seleno(di-tert-butylphosphan) (di-tert-butylselenoxophosphan) hinzugegeben und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Aus der zitronengelben Suspension entsteht dabei eine rot-orange Lösung.

Nun wird im Hochvakuum zur Trockene eingeeengt und anschließend der so erhaltene Rückstand in eine Sublimationsapparatur überführt. Hier wird nun im Hochvakuum bei 70°C ein farbloser Feststoff heraussublimiert (75a). - Der noch verbleibende Rückstand, der sich aus zwei Hauptkomponenten zusammensetzt, wird einer halbpräparativen HPLC-Trennung unterzogen (75b, 75c).

HPLC (Säule: Polygosil 5-CN - halbpräparativ,

Eluent: 85 % n-Heptan, 15 % Dichlormethan,

Druck: 72,5 bar, Wellenlänge 250 nm,

Retentionszeiten: 2,512; 5,5083)

Eigenschaften

75a:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 1,2$ (pseudo-D; $N = \pm 18$ Hz) ppm

$\delta = 1,6$ (S) ppm

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4): $\delta = +144,0$ (S) ppm

$J(^{31}\text{P}^{77}\text{Se}) = \pm 829,3$ Hz

Massenspektrum (CI): $M^+ = 261$ (t-Bu₂P(Se)Cl, 81 %)

75b:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS): $\delta = 1,2$ (pseudo-D; $N = \pm 17,5$ Hz)

$\delta = 1,5$ (pseudo-D; $N = \pm 17,0$ Hz)

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 85 %ige H_3PO_4): $\delta = 107,5$ (S) ppm

$J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$

$= \pm 265,9$ Hz

$\delta = 140,5$ (S) ppm

$J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$

$= \pm 4001$ Hz

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , TMS)

<u>Chemische Verschiebung [ppm]</u>	<u>Zuordnung</u>
$\delta = 26,5$ (pseudo-D; $N = \pm 2,7$ Hz)	$\beta\text{-C-Atome}$
$\delta = 29,0$ (pseudo-D; $N = \pm 5,6$ Hz)	$\beta\text{-C'-Atome}$

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
714 (M^+)	17,0	M^+
622	21,7	$M^+ - C_4H_9$ - Cl
566	13,3	$M^+ - C_4H_9$ - Cl - C_4H_8
530	6,1	$M^+ - C_4H_9$ - Cl - C_4H_8 - HCl
510	4,2	$M^+ - C_4H_9$ - Cl - 2 C_4H_8
474	9,3	$M^+ - C_4H_9$ - Cl - 2 C_4H_8 - HCl
417	5,2	$M^+ - 2 C_4H_9$ - Cl - 2 C_4H_8 - HCl
337	0,7	$M^+ - 2 C_4H_9$ - Cl - 2 C_4H_8 - HCl - Se

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
180	9,2	t-Bu ₂ PCl
57	100	C ₄ H ₉

IR (KBr)

2990(Sch), 2960(sst), 2950(st), 2920(st), 2900(st),
2860(st), 1470(sst), 1390(st), 1365(sst), 1330(s),
1170(sst), 1020(st), 930(s), 800(st), 610(m), 590(st),
535(sst), 500(Sch), 485(st), 435(s), 310(m)

Schmelzpunkt: 249°C

Elementaranalyse

Summenformel: C₁₆H₃₆Cl₂P₂Pt₁Se₂

Molmasse: 714,354

	% C	% H	% Cl	% P	% Pt	% Se
gefunden:	27,93	5,42	9,01	11,89	25,40	20,15
berechnet:	26,90	5,08	9,93	8,67	27,31	22,11

75°C:

¹H-NMR (C₆D₆, TMS): δ = 1,2 (pseudo-D; N = ±17,0 Hz) ppm
δ = 1,5 (pseudo-D; N = ±15,5 Hz) ppm

³¹P-NMR (C₆D₆, 85 %ige H₃PO₄): δ = 90,7 ppm
J(³¹P¹⁹⁵Pt) = ±145 Hz
δ = 104,1 ppm
²J(³¹P¹⁹⁵Pt) = ±299 Hz

¹³C-NMR (C₆D₆, TMS): δ = 26,2 ppm
δ = 28,2 ppm

Massenspektrum

m/e	rel. Intensität [%]	Zuordnung
900	1,5	
843	11,2	
802	3,9	
781	4,8	
725	2,6	
690	3,8	
547	3,7	
491	3,7	
467	3,0	
411	2,5	
242	27,6	$\begin{array}{c} \text{x} \text{---} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{x} \text{---} \text{P} \text{---} \text{Se} \end{array}$
186	23,6	$\begin{array}{c} \text{x} \text{---} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \text{---} \text{P} \text{---} \text{Se} \end{array}$
57	100	C_4H_9

IR (KBr)

2980(st), 2960(ssst), 2940(Sch), 2920(st), 2900(st),
 2860(st), 1470(ssst), 1460(Sch), 1385(st), 1365(st),
 1260(m), 1170(st), 1070(st), 1020(st), 940(m),
 890(st), 805(ssst), 635(m), 600(st), 530(m), 490(m),
 460(m), 430(s)

Schmelzpunkt: 200°C (Zers.)

Elementaranalyse

	% C	% H	% Pt	% Se	% Cl	% P
gefunden:	38,56	7,09	10,90	22,10	0,36	5,34

Zur Diskussion der Elementaranalyse siehe unter
3.14.3.

5.0.0 Analysenmethoden

^1H -NMR-Spektren

Die Protonenresonanzspektren sind an Spektrometern des Typs VARIAN ANASPECT EM360 (60 MHz) und BRUKER WP80 (80 MHz) aufgenommen worden. Die Substanzen wurden in deuterierten Lösungsmitteln, die aus Kostengründen nach Möglichkeit mit nicht deuterierten Lösungsmitteln vermischt worden sind, phosphor-unentkoppelt in zumeist abgeschmolzenen 5 mm-Röhrchen aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm (δ) angegeben und beziehen sich auf die jeweiligen Lösungsmittel als interner Standard. Die so erhaltenen Werte sind dann jeweils auf δ gegenüber TMS umgerechnet worden. Externer Standard war immer TMS.

^{31}P -NMR-Spektren

Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden am Gerät BRUKER WP80 (80 MHz) größtenteils in abgeschmolzenen 5 mm-Röhrchen vermessen. Als Lösungsmittel wurden Gemische aus deuterierten und nicht deuterierten Lösungsmitteln verwendet. Kopplungen zwischen Phosphor und Wasserstoff wurden mit Hilfe der Hetero Noise Decoupling-Technik aufgehoben. Externer Standard ist TMP, jedoch sind die chemischen Verschiebungen in ppm gegenüber dem Standard 85 %ige H_3PO_4 angegeben. Die Meßfrequenz beträgt 32,391 MHz.

^{13}C -NMR-Spektren

Auch die ^{13}C -NMR-Spektren wurden am Gerät BRUKER WP80 vermessen. Dabei sind zumeist abgeschmolzene 5 mm-Röhrchen verwendet worden. Als Lösungsmittel wurden nur deuterierte Lösungsmittel verwendet. Externer Standard ist TMS, die Meßfrequenz beträgt 20,100 Hz.

^{125}Te -NMR-Spektren

Die ^{125}Te -NMR-Spektren wurden ebenfalls am Gerät BRUKER WP80, jetzt allerdings in 10 mm-Röhrchen vermessen. In allen ^{125}Te -NMR-Spektren sind die chemischen Verschiebungen in ppm gegenüber dem externen Standard Ditolylditellurid vermessen und angegeben. Die Meßfrequenz beträgt 25,270 MHz.

Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem doppelt focussierendem Sektorfeldgerät, System MAT 212 der Firma Finnigan MAT mit einer EI- oder CI-Quelle aufgenommen. Die Proben wurden dabei - sofern nicht anders erwähnt - standardgemäß bei 200°C und 70 eV vermessen. Die Isotopenmuster der Molekülionen werden stets mit dem Rechner (HP 1000, Programm "Masse") simuliert. Alle Angaben werden nach dem höchsten Signal im jeweiligen Isotopenmuster gemacht.

Infrarotspektren

Alle Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 1430 Infrarotspektrometer aufgenommen; der Meßbereich lag zwischen 4000 und 200 cm^{-1} . Die Substanzen wurden entweder als KBr-Presslinge oder als Nujolverreibung vermessen. Als Plattenmaterial diente Cäsiumiodid.

Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die analytischen und halb präparativen Hochdruckflüssigkeitschromatogramme wurden an einem Shimadzu-Gerät LC 4A erstellt. Als stationäre Phase wurde Polygosil 5-CN verwendet.

Schmelzpunktbestimmungen

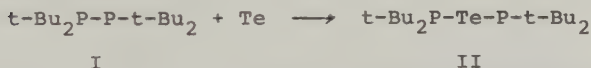
Für die Schmelzpunktbestimmungen wurde das Gerät "Mel-Temp., Laboratory Devices" verwendet. Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Elementaranalysen

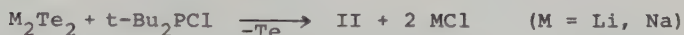
Die Elementaranalysen wurden von der Firma Malissa und Reuter in 5270 Gummersbach/Elbach durchgeführt.

6.0.0 Zusammenfassung

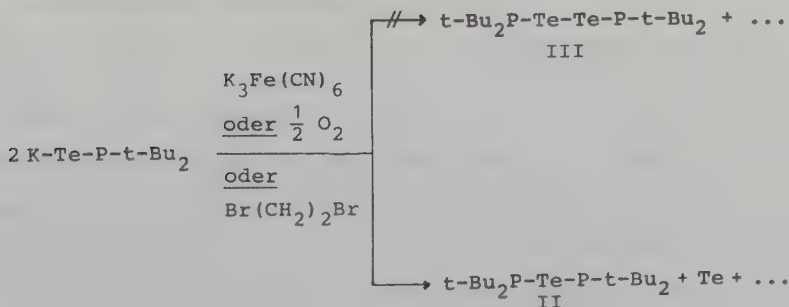
Elementares Tellur schiebt sich in eine Phosphor-Phosphor-Bindung von $t\text{-Bu}_4\text{P}_2$ ein:



Dieses ist das erste Beispiel einer thermischen Insertionsreaktion von Tellur in eine Phosphor-Phosphor-Bindung. Diese Reaktion verläuft spezifisch; bei Tellurüberschuß sind weitere Oxidationen am Phosphor sowie Diinsertion von Tellur nicht zu beobachten. Auch wenn man Dilithium- oder Dinatriumditellurid mit Di-tert-butyl(chlor)phosphan umgesetzt bildet sich jeweils die Verbindung II:

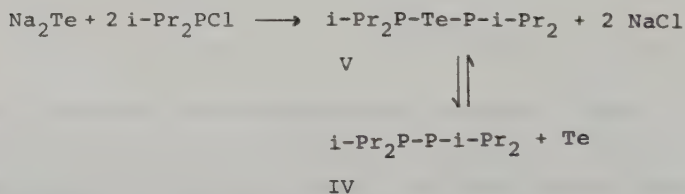


Auch verschiedene Reaktionen zur Oxidation von Kalium-(di-tert-butyl)(telluro)phosphinit führen nicht zu einem stabilen Produkt mit P-Te-Te-P-Verknüpfungen:



Es wird gezeigt, daß die P-Te-P-Einheit sowohl durch Oxidationsmittel wie Schwefel oder Selen als auch durch Reagenzien wie Methyljodid, Benzylchlorid oder Trimethyloxonium-hexafluoroantimonat zerstört wird; dabei wird jeweils elementares Tellur ausgeschieden.

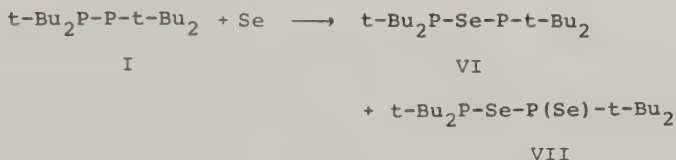
Läßt man Tetraisopropyldiphosphan IV mit elementarem Tellur reagieren, findet die Insertion zwar statt, jedoch nicht quantitativ. Es resultieren Gleichgewichtsgemische, in denen Tellurobis(di-isopropylphosphan)V nur zu etwa 60 % vorliegt. V entsteht ebenfalls bei der Reaktion von Natriumtellurid mit Chlordiisopropylphosphan:



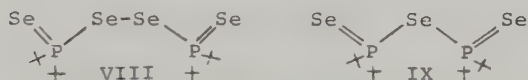
Es gelingt, aus diesem Gleichgewichtsgemisch einige Kristalle des Tellurophosphans V in reiner Form zu erhalten und das extrem hydrolyse- und oxidationsempfindliche Produkt vollständig zu charakterisieren.

Läßt man das Diphosphan I mit grauem Selen reagieren, hängt die Produktverteilung in starkem Maße von der Reaktionsführung ab. Setzt man I und Selen in einem Molverhältnis von 1:0,95 ein, so findet eine Reaktion bei Raumtemperatur statt, die nicht ausschließlich

zum Selenobis(di-tert-butylphosphan)VI, sondern auch zum Seleno(di-tert-butylphosphan)(di-tert-butylselenoxophosphan)VII führt

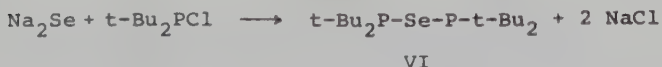


Mit Überschuß an Selen entstehen neben VII auch Diseleno-1,2-(di-tert-butylselenoxophosphan)VIII sowie Selenobis[(di-tert-butyl)selenoxophosphan]IX.



Während VII und VIII in reiner Form und in sehr guten bzw. befriedigenden Ausbeuten isoliert wird, kann IX nur angereichert und NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

Das Selenophosphan VI läßt sich in reiner Form und in guten Ausbeuten aus der Reaktion von Natriumselenid mit Di-tert-butyl(chlor)phosphan erhalten:



VI reagiert mit DMSO in etwa 70 %iger Rohausbeute zum Selenoxophosphan X:

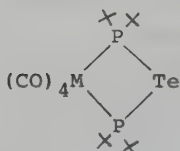


X

Von X konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden. Sie zeigt, daß die P-Se-Abstände und der P-Se-P-Winkel im Erwartungsbereich liegen; es wird eine möglichst günstige räumliche Anordnung der tert-Butylgruppen und P=O-Einheiten dadurch erreicht, daß die Sauerstoffatome aus der P-Se-P-Ebene herausgedreht sind.

Die Reaktion von Tert-butylbis(trimethylsilyl)phosphan mit grauem Selen führt in befriedigenden Ausbeuten zum 2,4-Di-tert-butyl-2,4-diselenoxo-1,3,2,4-diselenadiphosphetan, das vollständig charakterisiert wird.

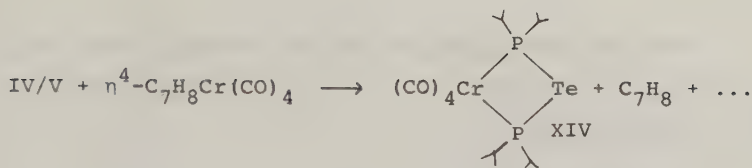
Im Zusammenhang mit Versuchen zur Koordination von Tellurodiphosphanen ist es gelungen, II als Chelatliganden an Metallacceptoren aus der VI. Nebengruppe zu binden:



M = Cr, Mo, W

XI XII XIII

Erstmalig wird in dieser Arbeit gezeigt, daß auch der extrem luft- und oxidationsempfindliche Chelatligand V, der im Gleichgewicht mit dem Diphosphan IV vorliegt, sich an einer Tetracarbonylchromacceptoreinheit stabilisieren läßt:



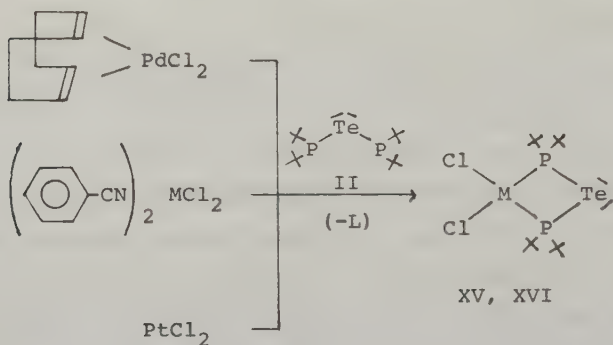
Der Komplex XIV ist im Gegensatz zum Liganden V bei Raumtemperatur in Lösung und im festen Zustand thermisch beständig.

Die im XI - XIV angegebenen Vierringstrukturen werden exemplarisch durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse an XI gesichert. Es wird deutlich, daß II im Komplex XI als über die Phosphoratome koordinierender zweizähniger Chelatligand fungiert. Dabei zeigt der kleine Bindungswinkel am Tellur (81°), daß keine transannularen Cr-Te-Wechselwirkungen bestehen.

Versuche zur Darstellung von NiPtP-Vierringchelaten führen bei der Umsetzung von II mit Nickel-dibromid, Nickeldichloridhexahydrat, Dimethoxyethan-nickeldichlorid jeweils zur Ausscheidung von Tellur sowie mit Nickelocen zu Produktgemischen. - Auch mit (η^2 -Ethen)bis(triphenylphosphan)platin(0) entstehen komplexe Produkte, die offenbar Pt-P- und Pt-Te-Koordination aufweisen und noch weiterer Untersuchungen, z.B. durch ^{195}Pt - und ^{125}Te -NMR bedürfen.

Es wird gezeigt, daß sich sowohl Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II) als auch Bis(benzonitril)dichloropalladium(II) in einer heterogenen

Reaktion unter recht milden Bedingungen mit II zum
Dichloro[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]palladium-
(II)XV umgesetzt:



- a) $\text{L} = \text{cod}$, $\text{M} = \text{Pd}$
- b) $\text{L} = \text{PhCN}$, $\text{M} = \text{Pd}$
- c) $\text{L} = \text{PhCN}$, $\text{M} = \text{Pt}$

Hingegen lässt sich XV durch Umsetzung von basenfreiem PdCl_2 mit II nicht erhalten; hier findet nur Zersetzung des Liganden II statt. Aus PtCl_2 mit II entsteht der zu XV analoge Platinkomplex XVI in befriedigenden Ausbeuten. Bessere Ausbeuten sind zu erhalten, wenn man II mit Bis(benzonitril)dichloroplatin(II) umsetzt.

Alle neuen Verbindungen werden mit Hilfe instrumenteller Methoden, wie der ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - und ^{125}Te -NMR-, sowie der Massen- und IR-Spektroskopie untersucht und interpretiert.

7.0.0 Liste häufig verwendeter Abkürzungen und
Symbole

Ar	- Aryl
b	- breit
t-Bu	- tert —Butyl
C ₆ D ₆	- Deuteriertes Benzol
CI	- Chemische Ionisation
Cp	- Cyclopentadienyl
D	- Dublettaufspaltung
EI	- Elektronenstoßionisation
Et	- Ethyl
J	- Kopplungskonstante
L	- einzähniger Ligand
M	- Multiplettaufspaltung
M ⁺	- Molekülion
m	- mittel
Me	- Methyl
N	- Kopplungskonstante
v	- Frequenz
Ph	- Phenyl
i-Pr	- iso-Propyl
S	- Singulett
s	- schwach
sh	- Schulter
st	- stark
sst	- sehr stark
T	- Triplettaufspaltung
TMP	- Trimethylphosphit

8.0.0 Literaturverzeichnis

- 1) Römpps Chemie Lexikon
O.-A. Neumüller
Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart
7. Auflage 1973
- 2) F. Wöhler
Ann. Chem. 35, 111 (1840)
- 3) O. Foss
Acta Chem. Scand. 4, 1241 (1950)
- 4) R.A. Zingaro
J. Organometal. Chem. 1, 200 (1963)
- 5) R.A. Zingaro, B.H. Steeves, K.J. Irgolic
J. Organometal. Chem. 4, 320 (1965)
- 6) R. Goetze, H. Nöth, D.S. Payne
Chem. Ber. 105, 2637 (1972)
- 7) W.-W. du Mont, H.J. Kroth
J. Organometal. Chem. 113, C35 (1976)
- 8) O.J. Scherer, G. Schnabl
Angew. Chem. 89, 500 (1977)
- 9) R. Keat, D.G. Thompson
J. Organomet. Chem. 141, C13 (1977)
- 10) S. Pohl
Z. Naturforsch. 33b, 610 (1978)
- 11) O.J. Scherer, G. Schnabl
Chem. Ber. 109, 2996 (1976)

- 12) S. Pohl
Z. Naturforsch. 34b, 256 (1979)
- 13) P. Dehnert, J. Grobe, W. Hildebrandt,
D. Le Van
Z. Naturforsch. B34, 1646 (1979)
- 14) W.-W. du Mont, S. Kubiniok, T. Severengiz
Z. Anorg. Allg. Chem. 531, 21 (1985)
- 15) L. Maier
Helv. Chim. Acta 59, 252 (1976)
- 16) T. Austad, T. Rød, K. Ase, J. Songstad,
A.H. Norburg
Acta Chem. Scand., 27, 1939 (1973)
- 17) K. Sasse
Organische Phosphorverbindungen
in: Houben-Weyl, Methoden der Organischen
Chemie, 4. Auflage, Vol. XII/1, XII/2
Thieme Verlag Stuttgart 1963
- 18) M. Regitz
Organische Phosphorverbindungen
in: Houben-Weyl, Methoden der Organischen
Chemie, Vol. E1, E2
Thieme Verlag Stuttgart 1982
- 19) R.A. Zingaro, W.C. Cooper
Selenium
Van Nostrand Reinhold, New York 1974

- 20) K.J. Irgolic
The Organic Chemistry of Tellurium
Gordon and Breach Science Publishers 1974
- 21) G.M. Kosolapoff, L. Maier
Organic Phosphorus Compounds, Vol. 1 ff.
Wiley Interscience 1972
- 22) H.J. Emeleus, K.J. Parker, N. Weleman
J. Chem. Soc., 2529 (1962)
- 23) A. Darmadi, A. Haas, B. Koch
Z. Naturforsch. 35b, 526 (1980)
- 24) R.A.N. McLean
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 745 (1969)
- 25) J.W. Anderson, J.E. Drake, R.T. Hemmings,
D.L. Nelson
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 233 (1975)
- 26) D.E.J. Arnold, J.S. Dryburgh, E.A.V. Ebsworth,
D.W.H. Rankin
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2518 (1972)
- 27) Yu. N. Shlyk, G.M. Bogolyubov, A.A. Petrov
Zh. Obschch. Khim. 38, 193 (1968)
- 28) J. Grobe, D. Le Van
Z. Naturforsch. 35b, 694 (1980)
- 29) J. Grobe, D. Le Van
J. Fluorine Chem. 19, 279 (1982)
- 30) A. Darmadi, A. Haas, M. Kaschani-Motlagh
Z. Anorg. Allg. Chem. 448, 35 (1979)

- 31) N. Petraghani, V.G. Toscano, M. de Moura
Campos
Chem. Ber. 101, 3070 (1968)
- 32) Ya.J. Kolodii, Ya.J. Mel'nik, V.V. Turkeyvich,
A.P. Vas'Kiv
Zh. Obschch. Khim. 48, 331 (1978)
- 33) A. Rosenbaum, H. Kirchberg, E. Leibnitz
J. Prakt. Chem. 19, 1 (1963)
- 34) H.J. Gysling
Coord. Chem. Rev. 42, 133 (1982)
- 35) Studies in Inorganic Chemistry 1
Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of
the Transition Elements
C.A. Mc Auliffe, W. Levason
Elsevier Scientific Publishing Company 1979
- 36) W.-W. du Mont, R. Hensel, S. Kubiniok,
L. Lange
in: S. Patai
Organic Chemistry of Se and Te Containing
Fundamental Groups, Volume II
- 37) D.H. Brown, R.J. Cross, D. Millington
J. Organometal. Chem. 125, 219 (1977)
- 38) W.-W. du Mont
Angew. Chem. 92, 562 (1980)
- 39) W.-W. du Mont, R. Hensel, T. Severengiz
Phosphorus Sulfur 18, 73 (1983)

- 40) R. Hensel
Dipl.-Arbeit, Universität Oldenburg (1983)
- 41) W.-W. du Mont, T. Severengiz, B. Meyer
Angew. Chem. 95, 1025 (1983)
- 42) I.F. Lutsenko, V.L. Foss
Pure Appl. Chem. 52, 917 (1980)
- 43) K. Issleib, M. Hoffmann
Chem. Ber. 99, 1320 (1966)
- 44) Hollemann-Wiberg
Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91. - 100.
Auflage
Walter de Gruyter, Berlin - New York 1985
- 45) N. Camerman, J. Trotter
J. Chem. Soc., 219 (1964)
- 46) R. Shabana, J.B. Rasmussen, S.O. Olesen,
S.-O. Lawesson
Tetrahedron 36, 3047 (1980)
- 47) J.B. Rasmussen, R. Shabana, S.-O. Lawesson
Tetrahedron 37, 197 (1981)
- 48) Kontakte (Merck) 3, 19 (1982) und dort
zitierte Literatur
- 49) Methoden der Organischen Chemie
Houben-Weyl
E. Müller, Band XII/1
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963

- 50) E.H. Amonoo-Neizer, S.K. Ray, R.A. Shaw,
B.C. Smith
J. Chem. Soc. 4296 (1965)
- 51) M.L. Ziegler
Persönliche Mitteilung
- 52) D.E.C. Corbridge
Structural Chemistry of Phosphorus
Elsevier, Amsterdam 1974
- 53) L. Lange, W.-W. du Mont
J. Organomet. Chem. 286, C1 (1985)
- 54) L. Lange
Dissertation, Universität Oldenburg (1987)
- 55) H. Günther
NMR-Spektroskopie
2. Auflage 1983
Thieme Verlag Stuttgart - New York
- 56) Handbook of Chemistry and Physics
57th Edition 1976-77
CRC Press, Inc.
- 57) C. Rodger, N. Sheppard, C. McFarlane,
W. Mc Farlane
in: R.K. Harris and B.E. Mann
NMR and the Periodic Table
Academic Press, New York 1978
- 58) H. Budzikiewicz
Massenspektrometrie
Verlag Chemie 1972

- 59) N. Kuhn, H. Schumann
Manuskript für Phosphorus Sulfur
- 60) S. Kubiniok, W.-W. du Mont
unveröffentlicht
- 61) N. Kuhn, H. Schumann, G. Wolmershäuser
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1595 (1985)
- 62) G.C. Hayward, P.J. Hendra
J. Chem. Soc. (A), 1760 (1969)
- 63) A. Scott
Proc. Chem. Soc. 20, 156 (1904)
- 64) R.H. Vernon
J. Chem. Soc., 86 (1920)
- 65) A. Damiens
C.R. Acad. Sci., Paris, 171, 1140 (1920)
- 66) A. Damiens
C.R. Acad. Sci., Paris, 172, 1105 (1921)
- 67) A. Gutbier, F. Furry
Z. Anorg. Allg. Chem. 32, 108 (1902)
- 68) E.E. Aynsley
J. Chem. Soc. 3016 (1953)
- 69) D.R. Vissers, M.T. Stindler
AEC Accession No. 43164, Rept. No. ANL-7142
- 70) E.E. Aynsley, R.H. Watson
J. Chem. Soc., 2603 (1955)
- 71) A. Damiens
C.R. Acad. Sci., Paris, 173, 300 (1921)

- 72) A. Damiens
C.R. Acad. Sci., Paris, 173, 583 (1921)
- 73) Ch.A. Tolman
J. Am. Chem. Soc. 92, 2956 (1970)
- 74) H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther
J. Organometal. Chem. 16, P64 (1969)
- 75) G.A. Olah, C.W. McFarland
J. Org. Chem. 34, 1832 (1969)
- 76) W.-W. du Mont, E. Nordhoff
J. Organomet. Chem. 198, C58 (1980)
- 77) R. Hensel, W.-W. du Mont, R. Boese, D. Wewers,
L. Weber
Chem. Ber. 118, 1580 (1985)
- 78) J. Grobe, D. Le Van
Z. Naturforsch. B34, 1653 (1979)
- 79) W.-W. du Mont, H.-J. Kroth
Z. Naturforsch. 36b, 332 (1981)
- 80) J. Grobe, D. Le Van
J. Fluorine Chem. 24, 25 (1984)
- 81) H.H. Karsch
Z. Naturforsch. B38, 1027 (1983)
- 82) F.A. Cotton, G. Wilkenson
Anorganische Chemie
Verlag Chemie 1974

- 83) M.Y. and D.J. Darensbourg
J. Chem. Educ. 47, 33 (1970)
- 84) C. Ercolani, J.V. Quagliano, L.M. Vallarino
Inorg. Chim. Acta 7, 413 (1973)
- 85) K.K. Chow, C.A. McAuliffe
Inorg. Chim. Acta 10, 195 (1974)
- 86) H.J. Gysling
Coord. Chem. Rev. 42, 133 (1982)
- 87) R. Hensel, W.-W. du Mont
Chem. Ber. 118, 5016 (1985)
- 88) J.D. Donaldson
Prog. Inorg. Chem. 8, 287 (1968)
- 89) R.D. Cramer, E.L. Jenner, R.V. Lindsey,
U.G. Stolberg
J. Am. Chem. Soc. 85, 1691 (1963)
- 90) J. Jardine, F.J. McQuillin
Tetrahedron Lett. 40, 4871 (1966)
- 91) G.C. Bond, M.J. Hellier
J. Catal. 7, 217 (1967)
- 92) J.C. Bailar, H. Itatani
J. Am. Chem. Soc. 89, 1592 (1967)
- 93) W. Strohmeier, M. Pfohler
Z. Naturforsch. 31b, 390 (1976)
- 94) A.B. Goel, S. Goel, D. Van der Veer
Inorg. Chim. Acta 54, L5 (1981)

- 95) J. Schwager, J.F. Knifton
J. Catal. 45, 256 (1976)
- 96) Y. Kawabata, T. Hayashi, J. Ogato
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 462 (1979)
- 97) L.J. Kehoe, R.A. Schell
J. Org. Chem. 35, 2846 (1970)
- 98) J.F. Knifton
J. Org. Chem. 41, 793 (1976)
- 99) F.R. Hartley
The Chemistry of Platinum and Palladium
Wiley, New York 1973
- 100) H.C. Clark, G. Ferguson, V.K. Jain,
M. Parvez
Inorg. Chem. 24, 1477 (1985)
- 101) A. Pidcock, R.E. Richards, L.M. Venanzi
J. Chem. Soc. A, 1707 (1966)
- 102) T.G. Appleton, H.C. Clark, L.E. Manzer
Coord. Chem. Rev. 10, 335 (1973)
- 103) H. Siebert
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie
in der anorganischen Chemie
Springer Verlag, Heidelberg 1966
- 104) A. Turco, C. Pecile
Nature 191, 66 (1961)
- 105) J.L. Burmeister, F. Basolo
Inorg. Chem. 3, 1587 (1964)

- 106) T. Yoshida, T. Yamagata, T.H. Tulip,
J.A. Ibers, S. Otsuka
J. Am. Chem. Soc. 100, 2063 (1978)
- 107) T. Yoshida, T. Yamagata, S. Otsuka
J. Am. Chem. Soc. 100, 3941 (1978)
- 108) V. Balzani, V. Carassiti
Photochemistry of Coordination Compounds
Academic Press, New York 1970
- 109) A.W. Adamson, W.L. Waltz, E. Zinato,
D.W. Watts, P.D. Fleischauer, R.D. Lindholm
Chem. Rev. 68, 541 (1968)
- 110) L. Maltesta, S. Cenini
Zerovalent Compounds of Metals
Academic Press, New. York 1974
- 111) S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto,
K. Nakatsu
J. Am. Chem. Soc. 98, 5850 (1976)
- 112) S. Otsuka
J. Organomet. Chem. 200, 191 (1980)
- 113) R.S. Paonessa, A.L. Prignano, W.C. Trogler
Organometallics 4, 647 (1985)
- 114) G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel
Comprehensive Organometallic Chemistry
Vol. 6, Pergamon Press 1982
und dort zitierte Literatur

- 115) J.P. Birk, J. Halpern, A.L. Pickard
Inorg. Chem. 7, 2672 (1968)
- 116) J.P. Birk, J. Halpern, A.L. Pickard
J. Am. Chem. Soc. 90, 4491 (1968)
- 117) L. Malatesta, C. Cariello
J. Chem. Soc., 2323 (1958)
- 118) U. Nagel
Chem. Ber. 115, 1998 (1982)
- 119) R. Hoffmann
Angew. Chem. 94, 725 (1982)
- 120) F.C. A. Stone
Angew. Chem. 96, 85 (1984)
- 121) H.W. Roesky, T. Gries, H. Hofmann,
J. Schimkowiak, P.G. Jones, K. Meyer-Bäse,
G.M. Sheldrick
Chem. Ber. 119, 366 (1986)
- 122) R. Bender, P. Braunstein, A. Tiripiechio,
M.M. Tiripiechio Camellini
Angew. Chem. 97, 862 (1985)
- 123) Organikum
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften
Berlin 1976

- 124) W. Forth, D. Henschler, W. Rummel
Allgemeine und spezielle Pharmakologie und
Toxikologie
BI Wissenschaftsverlag Mannheim, Wien,
Zürich 1980
- 125) Handbuch der präparativen anorganischen
Chemie, Bd. III
G. Brauer, Enke Verlag 1981
- 126) Literaturzitat 125, Bd. II

Lebenslauf

Name: Ralph Hensel

geboren: am 23. Dezember 1954 in Wilhelms-
haven als Sohn der Eheleute Rolf
und Wilma Hensel, geb. Rode

Familienstand: ledig

Ausbildung:

1961 - 1966 Grundschule in Wilhelmshaven

1966 - 1974 Max - Planck - Gymnasium in
Wilhelmshaven

1974 Abitur

1974 - 1975 Ersatzdienst

ab SS 1976 Chemie - Studium an der
Universität Oldenburg

9.2.79 Vordiplom

29.8.83 Diplom

ab 1.9.83 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
an der Universität Oldenburg
im Fach Anorganische Chemie

Beginn der Dissertation im Arbeits-
kreis von Prof. Dr. W.-W. du Mont

